# Ueber Gewinnung und Eigenschaften von Benzylcellulose

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von
**Karl Brandt**
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung 23. Februar 1933
Tag der Promotion 12. Juli 1933

Buchdruckerei Ludwig Begach * Berlin N 54
1933

459

Referenten: Geh. Rat Professor Dr. Haber,
Prof. Dr. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

# Inhalt.


Einleitung . . . . . 1

**Allgemeiner Teil**

I. **Gewinnung von Benzylcellulose**

A. **Brauchbarkeit bekannter Aetherifzierungsmethoden**

Benzylierung mit Hilfe von Alkali . . 3

Umsetzung feuchter Alkalicellulose . 4

Umsetzung entwässerter Alkalicellulose . 6

Modifizierte Anwendung feuchter Alkalicellulose 6

Benzylierung mit Hilfe organischer Basen . 7

B. **Versuche zur Verbesserung des Verfahrens mit feuchter Alkalicellulose**

Betrachtung der Reaktionsverhältnisse . 10

Benzylierung unter stetiger Wasserentziehung 11

Verfahrensweise . . . . 11

Vorzüge der nach dieser Methode erhaltenen Benzyläther . . . . 12

Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen 15

Benzylierung in Gegenwart von Emulgatoren 17

C. **Die Nebenprodukte des Benzylierungsprozesses**

Gewinnung und Wiedernutzbarmachung 19

D. **Bestimmung des Benzylierungsgrades** . 21

II. **Eigenschaften von Benzylcellulose**

A. **Physikalisches Verhalten**

Löslichkeit und Viskosität . . . 22

Allgemeines Verhalten von Cellulosederivaten gegen Lösungsmittelgemische . 22

Eigenschaften der Lösungen von Benzylcellulose in Benzol-Alkohol . 24

Löslichkeit von Benzylcellulose in einfachen Lösungsmitteln . . . . 28

Erweichungspunkte der Benzylcellulose . 30
Kristallisationsvermögen der höchsten Benzylierungsstufen . . . . 33
Mechanische Eigenschaften der Benzyläther 34
B. **Chemisches Verhalten der Benzylcellulose**
Beständigkeit gegen abbauende Agentien . 38
Einführbarkeit von Nitro- und Aminogruppen 39
C. **Bemerkungen zur technischen Verwendbarkeit von Benzylcellulose** . . . 44

**Experimenteller Teil**

I. **Gewinnung von Benzylcellulose**
Ausgangsstoffe . . . . . 46
Apparatur . . . . . 47
Darstellung und Analyse der Alkalicellulose 48
Umsetzung feuchter Alkalicellulose . 50
Umsetzung entwässerter Alkalicellulose 53
Modifizierte Umsetzung feuchter Alkalicellulose 56
Benzylierung unter stetiger Wasserentziehung 57
Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen 59
Benzylierung in Gegenwart von Emulgatoren 61
Methoden zur vergleichenden Bewertung verschiedenartiger Verfahrensprodukte 66
Gewinnung und Wiedernutzbarmachung der Nebenprodukte desBenzylierungsprozesses 67
Versuche zur Darstellung von Benzylcellulose mittels organischer Basen . . 68
II. **Eigenschaften von Benzylcellulose**
Löslichkeit und Viskosität . . . 69
Erweichungspunkte der Benzylcellulose . 73
Kristallartige Tri-Benzylcellulose . . 74
Spinnversuche . . . . . 75
Mechanische Prüfung der Fäden . . 79
Chemisches Verhalten . . . 79
**Zusammenfassung der Ergebnisse** . . . 87

# Einleitung.

*Während über Gewinnung und Eigenschaften der Celluloseester bereits eine umfangreiche wissenschaftliche und technische Literatur vorhanden ist, sind unsere Kenntnisse über die Celluloseäther weit spärlicher. Genauer untersucht wurde bisher lediglich die Methylcellulose, über die anderen Celluloseäther sind mit geringen Ausnahmen nur in der Patentliteratur Angaben zu finden. Da die Benzylcellulose eine Reihe von Eigenschaften aufweist, die ihr besondere technische Bedeutung zukommen lassen, und die Angaben in der Patentliteratur teils unvollkommen, teils widersprechend sind, war das Ziel der vorliegenden Arbeit das Studium der Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der Benzylcellulose. Im Zusammenhange hiermit wurden einige Versuche unternommen, die Gewinnung der Benzylcellulose zu verbessern und aus Benzylcellulose andere Cellulosederivate darzustellen, die Interesse darbieten.*

ALLGEMEINER TEIL.

# I. Gewinnung von Benzylcellulose.

## A. Brauchbarkeit bekannter Aetherifizierungsmethoden.

### Benzylierung mit Hilfe von Alkali.

Zur Gewinnung des Benzyläthers der Cellulose erweist sich die allgemein für die Darstellung von Celluloseäthern benutzte Methode anwendbar. Diese besteht in der Einwirkung der entsprechenden Alkyl- bezw. Arylester anorganischer Säuren auf Cellulose in Gegenwart basischer Substanzen.

Während für die Gewinnung der Methyl- und Aethyläther der Cellulose mit besonderem Erfolge die entsprechenden Dialkylsulfate angewandt werden konnten [1]), scheidet für die Gewinnung von Benzylcellulose ein derartiges Benzylierungsmittel aus. Die den Dialkylsulfaten entsprechende Verbindung des Benzylalkohols ist nicht darstellbar. Man ist daher allein auf die Benzylhalogene angewiesen. Diese unterscheiden sich vorteilhaft von den Alkylhalogeniden durch ihren höheren Siedepunkt, der das Arbeiten bei höheren Temperaturen unter gewöhnlichem Druck gestattet. Praktisch kommt allein das besonders leicht zugängliche Benzylchlorid in Frage.

Von den für die Aetherifizierung von Cellulose vorgeschlagenen Alkalihydroxyden hat allein das Natriumhydroxyd Anwendung gefunden. Das dem Natriumhydroxyd in der Quellwirkung überlegene Lithiumhydroxyd [2]) kommt wegen seines hohen Preises nicht in Frage.

Wie bei allen Reaktionen der Cellulose, bei denen Alkali als Vermittler dient, geht der eigentlichen Umsetzung die Vereinigung von Alkali und Cellulose zur Alkalicellulose voraus. Dies geschieht in der Form, daß Cellulose mit wässeriger Lauge getränkt und nach genügender Einwirkung überschüssige Lauge in gewünschtem Maße abgepreßt wird. Das für die Alkalicellulose

1) Vergl. E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, 1927, S. 107/108.
2) Vergl. Heuser u. Bartunek, Cellulosechemie 6, 24 (1925).

charakteristische Verhältnis von Cellulose : Natriumhydroxyd : Wasser wird zunächst durch Menge und Konzentration der adsorbierten Lauge bestimmt. Es kann nachträglich durch Zusatz von festem Natriumhydroxyd oder durch mehr und minder weitgehende Entfernung des Wassers geändert werden.

Für den Ausfall der Verätherung ist die Zusammensetzung der Alkalicellulose in erster Linie maßgebend. Daher wird in der umfangreichen, die Gewinnung von Cellulosoäthern betreffenden Patentliteratur die Verwendung von Alkalicellulose fast aller denkbaren Alkali- und Wassergehalte vorgeschlagen [3]). Auch die speziellen Patentverfahren zur Gewinnung von Benzylcellulose [4]) und die bekannt gewordenen wissenschaftlichen Arbeiten über Benzylcellulose [5-8]) zeigen hinsichtlich der verwandten Alkalicellulose stark voneinander abweichende Angaben.

Kürzlich berichtete Okada [9]) über Versuche zur Darstellung der Benzyläther, die erstmalig die Brauchbarkeit verschiedenartiger Alkalicellulose in Vergleich ziehen sollten. Er konnte völlig lösliche Produkte nur nach mehrmaliger Durchführung der Benzylierungsoperation erzielen. Okada's mehrstufige Methode erscheint zur schonenden Gewinnung von Benzylcellulose wenig geeignet, da die längere Einwirkung der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen eine stärkere Depolymerisation der Cellulose wahrscheinlich macht.

Vorliegende Arbeit ging zunächst darauf aus, ein befriedigendes einstufiges Verfahren zur Gewinnung von Benzylcellulose aufzufinden. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, das Verhalten von Alkalicellulose verschiedenen Alkali- und Wassergehaltes zu prüfen. Hierbei erschien es ausreichend, die Rolle des Wassergehaltes an den extremen Fällen der Alkalicellulosen bedeutenden und geringen Wassergehaltes zu untersuchen. Einwandfreie Ergebnisse waren natürlich nur bei Gleichhalten aller sonstigen Reaktionsbedingungen zu erzielen.

## Umsetzung feuchter Alkalicellulose.

Zunächst wurde das Verhalten von Alkalicellulosen bedeutenden Wassergehaltes geprüft. Die Alkalicellulosen wurden

3) E. P. 164374/77, E. P. 200815, E. P. 200827, E. P. 200834, E. P. 237685, E. P. 275660, E. P. 306125, D. R. P. 488030.

4) D. R. P. 349868, D. R. P. 492062, E. P. 327714.

5) Gomberg u. Buchler, J. Am. Chem. Soc. 42, 2060 (1920). 43, 1904 (1921).

6) T. Nakashima, C. 1929, I, 1678.

7) H. Niethammer, Cellulosechemie 10, 201 (1929), sowie Dissertation Dresden 1929.

8) Clement et Rivière, Chimie et Industrie 19, (1928) Sondernr. S. 670/72.

9) H. Okada, Cellulosechemie 12, 11, (1931).

auf dem üblichen Wege durch mehrtägiges Tränken von Cellulose mit Natronlauge und darauf folgendes Abpressen des Laugenüberschusses gewonnen Bei allen Versuchen wurde der Abpressungsgrad der Alkalicellulosen durch Anwendung bestimmter Druckbedingungen gleichgehalten. Die Menge des angewandten Natriumhydroxydes ergab sich durch die Variation der Laugenkonzentration.

Die Umsetzung der Alkalicellulosen mit Benzylchlorid machte zum glatten Ablauf des Prozesses besondere Maßnahmen nötig. Es mußte für intensive Durchmischung des heterogenen Reaktionsgemisches gesorgt werden. Diese konnte durch Anwendung eines dem besonderen Zweck angepaßten Rührwerkes erzielt werden. Hierbei war durch Anwesenheit reichlicher Mengen Benzylchlorid für genügende Beweglichkeit des Reaktionsgemisches zu sorgen.

Die Reaktion verläuft erst bei Temperaturen über 100° genügend rasch; in dem zumeist angewandten Temperaturbereich um 120° benötigte die Umsetzung weniger als die Hälfte der bei 100° erforderlichen Zeit.

Da das entstehende Reaktionsprodukt in Benzylchlorid löslich ist, kommt die Cellulose mit fortschreitender Umsetzung allmählich zur Auflösung. Mit dem Fortschreiten des Auflösungsprozesses parallel läuft eine zunehmende Abscheidung von wässeriger Phase, die neben Natriumhydroxyd bedeutende Mengen Natriumchlorid enthält.

Die Reaktion führt zu Produkten, die mit zunehmender Konzentration der für die Herstellung der Alkalicellulose verwandten Lauge (also mit steigendem Alkaligehalt der Alkalicellulose) in steigendem Maße Löslichkeit aufweisen. Die maximale Löslichkeit von 98% wird von 40%-iger Lauge ab erzielt. Während die mechanischen Eigenschaften der Produkte verhältnismäßig befriedigen, läßt ihr Löslichkeitsverhalten eine bedeutende Inhomogenität erkennen, die besonders in der Unmöglichkeit, völlig lösliche Produkte zu erzielen, zum Ausdruck kommt.

Hierfür ist das physikalische Verhalten der Reaktionsmasse während der Umsetzung verantwortlich zu machen. Die Reaktion verläuft um so gleichmäßiger, je besser Alkalicellulose und Benzylchlorid in der Reaktionsmasse verteilt sind Die mit dem Fortschreiten der Reaktion zunehmende wässerige Phase begünstigt aber wiederum die Entmischung. Auf die Ursache des Auftretens wässeriger Phase wird später eingegangen.

## Umsetzung entwässerter Alcalicellulose.

Das Ergebnis der Versuche mit wässeriger Alkalicellulose ließ die Verwendung entwässerter Alkalicellulose aussichtsvoller erscheinen. Die durch das Auftreten wässeriger Abscheidungen im Reaktionsgemisch bewirkte Inhomogenität mußte hier fortfallen.

Die Alkalicellulosen geringen Wassergehaltes wurden aus unter gleichen Bedingungen wie in der ersten Versuchsreihe hergestellten Alkalicellulosen durch Trocknen im Vakuum bei mäßig erhöhter Temperatur erhalten. Die so entwässerten Produkte stellen staubende, völlig entquollene Fasern dar, die das Alkali in feinverteilter, fester Form enthalten.

Auch bei der Umsetzung der trockenen Alkalicellulosen mit Benzylchlorid erwies sich die Temperatur um 120° als günstig. Zeitlich verläuft die Reaktion erheblich träger als die mit feuchter Alkalicellulose. Der Auflösungsprozeß vollzieht sich trotz der fehlenden wässerigen Phase langsamer und bleibt unvollständig.

Die Reaktionsprodukte zeigen gegenüber denen aus feuchter Alkalicellulose bedeutende Nachteile. Ihre sehr schlechten mechanischen Eigenschaften resultieren aus der längeren Reaktionsdauer und der starken Abbauwirkung des sehr konzentrierten Alkalis.

Völlig unbefriedigend ist auch die Löslichkeit der Produkte. Ihre starke Inhomogenität scheint durch fehlende Quellung der Cellulose und durch die Unbeweglichkeit des fest vorliegenden Alkalis verursacht.

## Modifizierte Anwendung feuchter Alkalicellulose.

Da das Arbeiten mit feuchter Alkalicellulose sich als überlegen erwiesen hatte, galten die weiteren Versuche der Verbesserung dieses Verfahrens Zunächst wurden einige in der Patentliteratur angegebene Verfahrensmodifikationen geprüft.

Es ist vorgeschlagen worden, zur Aetherifizierung Alkalicellulosen mittels mäßig konzentrierter Alkalilaugen herzustellen und ihnen vor der Umsetzung gewisse Mengen Chlornatrium einzuverleiben [10]). Die Nachprüfung dieses Vorschlages wurde durch Parallelversuche zu der Versuchsreihe mit feuchter Alkalicellulose vorgenommen. Sie ergab Produkte gleicher Inhomogenität, nur die Viskosität war in allen Fällen erheblich geringer.

---

10) D. R. P. 408342, D. R. P. 435346. Vergl. auch Schwalbe, Chemie der Cellulose, 1911, S. 44.

Eine zweite Verfahrensmodifikation sucht das Entstehen homogener Produkte durch die Verwendung einer Alkalicellulose zu erreichen, zu deren Herstellung gänzlich von adsorbierter Luft befreite Cellulose benutzt wird [11]). Der entsprechende Versuch, bei dem eine durch längeres Erhitzen im siedenden Wasserbad im Vakuum entlüftete Cellulose Verwendung fand, zeigte nicht das erwartete Ergebnis. Augenscheinlich konnte auch diese Maßnahme den beabsichtigten Zweck, die Reaktionsverhältnisse durch vollkommneres Eindringen des Quellmittels zu begünstigen, nicht erreichen.

Schließlich wurde noch das von Nakashima benutzte Verfahren [12]), das auch in der Patentliteratur angegeben wird [13]), der Nachprüfung unterzogen. Diese Methode sieht die Verwendung indifferenter Verdünnungsmittel wie Benzol, Toluol etc. für das Benzylchlorid vor. Die Reaktion verläuft außerordentlich träge und inhomogen, sie liefert schlecht lösliche, stark abgebaute Produkte. Für dieses Ergebnis erscheinen zwei Umstände maßgeblich.

Der träge Verlauf der Reaktion und die hiermit zusammenhängenden starken Abbauerscheinungen ergeben sich als Folge der Konzentrationsverringerung des reaktionsfähigen Bestandteils in der flüssigen Phase, des Benzylchlorids. Eine besondere Rolle spielt aber die Veränderung, die das Lösungsvermögen der flüssigen Phase für Benzylcellulose durch den Zusatz von Stoffen wie Benzol, Toluol etc. erfährt. Diese Stoffe sind weit schlechtere Lösungsmittel für Benzylcellulose als Benzylchlorid. Sie müssen daher dem im Verlauf der Umsetzung erfolgenden Auflösungsprozeß entgegen wirken.

### Benzylierung mit Hilfe organischer Basen.

Für Umsetzungen der Cellulose, die im alkalischen Medium verlaufen, haben sich in manchen Fällen auch organische Basen als anwendbar erwiesen. Besonders bei der mitunter angewandten Darstellung von Celluloseestern aus Alkalicellulose und Säurechlorid hat sich das Alkali in vorteilhafter Weise durch Pyridin ersetzen lassen. Diese Methode gestattet glatte Umsetzungen bis zu den höchsten Substitutionsgraden auf schonende Weise.

Die Vorteile der Anwendung organischer Basen beruhen auf der Mischbarkeit dieser Stoffe mit den übrigen Reaktionskompo-

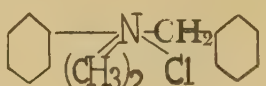
11) D. R. P. 492246. Vergl. Schweiz. P. 88323.
12) Nakashima. loco citato.
13) E. P. 164375.

nenten und auf ihrem chemisch indifferenten Verhalten gegenüber Cellulose.

Versuche über die Verwendbarkeit organischer Basen für die Gewinnung von Celluloseäthern sind bereits unternommen worden. Während die Aethylierung von Cellulose auf diesem Wege sich als undurchführbar erwies [14]), sind Versuche zur Gewinnung des Triphenylmethyläthers der Cellulose erfolgreich verlaufen [15])

Das verschiedenartige Verhalten von Aethyl- und Triphenylmethylchlorid konnte für das Benzylchlorid, das hinsichtlich seines chemischen Charakters als Monophenylmethylchlorid eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Stoffen einnimmt, die Umsatzfähigkeit möglich erscheinen lassen.

Zur Ausführung von Benzylierungsversuchen schien neben Pyridin besonders Dimethylanilin geeignet. Dieser Base kommt eine Eigenschaft zu, die auch für das Verhalten der tertiären organischen Basen gegenüber den Säurechloriden charakteristisch ist. Sie bildet mit Benzylchlorid eine Anlagerungsverbinduug, das Leukotrop, dem man die Konstitutionsformel



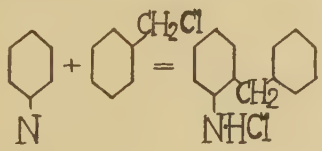
zuschreibt. Das an Dimethylanilin gebundene Benzylchlorid besitzt, wie schon länger bekannt ist, besondere Reaktionsfähigkeit [16]). Dadurch wurde schon H. Niethammer veranlaßt, die Benzylierung der Cellulose auf diesem Wege zu versuchen [17]) Er konnte bei der Einwirkung im Wasser gelösten Leukotrops auf Cellulose keine Einwirkung feststellen. Da es wahrscheinlicher war, daß die Reaktion in Analogie zu der Esterdarstellung, wenn ihr Eintritt überhaupt möglich ist, im wasserfreien Medium vor sich geht, wurde das Ergebnis von Niethammer nicht als entscheidend bebetrachtet.

Auf völlig trockene Cellulose wurden ebensolche äquimolekulare Gemische von Pyridin-Benzylchlorid und von Dimethylanilin-Benzylchlorid, letzteres in Form der vorher gewonnenen Anlagerungsverbindung, zur Einwirkung gebracht. Beide längere

14) Berl u. Schupp, Cellulosechemie 10, 59 (1929).
15) Helfferich u. Köster. B. 57, 587 (1924).
16) Vergl. Tschugaeff u. Chlopin, B. 47, 1271/72 (1914).
17) Niethammer, Dissertation Dresden 1929, S. 19.

Zeit auf höheren Temperaturen gehaltenen Ansätze führten nicht zur Bildung eines Celluloseäthers. Der einzige Effekt bestand in jedem Fall in einer starken, sich unter allmählicher Dunkelfärbung der Cellulose vollziehenden Quellung.

Verständlich ist die Quellung beim Leukotrop insofern, als dieses das Chlorid einer quartären Ammoniumbase ist, deren quellende Wirkung auf Cellulose bereits bekannt ist[18]). Beim Gemisch Pyridin-Benzylchlorid dürfte eine ziemlich leicht eintretende Umsetzung, wie sie nach den Angaben von Berl und Schupp[19]) auch bei dem Gemisch Aethylchlorid-Pyridin vozuliegen scheint, nach dem Schema




salzsaure Benzylpyridine bilden[20]), die besonderes Quellungsvermögen für Cellulose besitzen.

Der sowohl bei der Aethylierung als auch bei der Benzylierung von Cellulose erwiesenen Unwirksamkeit der organischen Basen liegen vielleicht auf dem besonderen Charakter der Aetherifizierungsreaktion beruhende Ursachen zugrunde.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Cellulose kommt es auch ohne Gegenwart von Alkali zu einer Esterifizierung; dem Alkali kommt hier nur die Aufgabe zu, freigewordene Salzsäure, die infolge der Umkehrbarkeit des Prozesses die Reaktion vorzeitig zum Stillstande bringen würde, zu beseitigen.

Hingegen vermögen die Alkyl- und Arylhalogenide mit Cellulose allein in keiner Weise zu reagieren, erst die Gegenwart von Alkalihydroxyden ermöglicht die Umsetzung. Wie diese unmittelbare Teilnahme des Alkalis an der Aetherifizierungsreaktion sich vollzieht, ist schwer zu entscheiden. Die hierüber in den Arbeiten über Celluloseäther mitgeteilten Anschauungen[21,22]) gehen auseinander. Allein die von Berl und Schupp angenommene Reaktionsvermittlung durch das Alkoholat der Cellulose würde befriedigend die Unwirksamkeit der organischen Basen erklären.

---

18) Dehnert und König, Cellulosechemie 6, 3 (1925).
19) loco citato.
20) Vergl. Tschitschibabin, C. 1901, II, 127.
21) Heuser, Cellulosechemie 6, 120 (1925).
22) Berl und Schupp, Cellulosechemie 10, 42 (1929).

## B. Versuche zur Verbesserung des Verfahrens mit feuchter Alkalicellulose.

### Betrachtung der Reaktionsverhältnisse.

Für das am günstigsten erwiesene Verfahren mit feuchter Alkalicellulose konnte auf Grund der ausgeführten Versuche ein gewisser Einblick in den Reaktionsablauf gewonnen werden, der einige für das Ergebnis des Benzylierungsprozesses maßgebliche Faktoren erkennen ließ.

Das Reaktionsgemisch Alkalicellulose - Benzylchlorid ist heterogener Natur. Da Benzylchlorid in die Alkalicellulose nicht hineinzudiffundieren vermag, kann zunächst nur die freiliegende Oberfläche der Alkalicellulose in Reaktion treten. Die glatte Umsetzung der gesamten Oberfläche erscheint nur gewährleistet, wenn bei der Herstellung der Alkalicellulose ein genügender Abpressungsgrad eingehalten wurde. Locker anhaftende überschüssige Lauge muß als isolierende Zwischenschicht wirken und dem Benzylchlorid den Zutritt zur Faser erschweren. Die hieraus sich ergebende Begrenzung des anwendbaren Laugenvolumens macht für den Einsatz verschieden großer Mengen Natriumhydroxyd die Variation der Laugenkonzentration erforderlich. Diese letztere hat auch insofern Einfluß auf die Reaktion, als von ihr die Quellung der Alkalicellulose abhängt Man wird Laugenkonzentrationen wählen, die starke Quellungen hervorrufen[23]), da dadurch die Oberfläche der Alkalicellulose vergrößert wird.

Mit der Umsetzung der Oberflächenschichten der Alkalicellulose würde der Benzylierungsprozeß zum Stillstand kommen, wenn die benzylierten Schichten nicht vom Benzylchlorid gelöst und so tiefer gelegene, unveränderte Alkalicellulose freigelegt würde. Auch dieser Auflösungsprozeß dürfte durch die den micellaren Zusammenhalt der Cellulose auflockernde Alkaliquellung begünstigt werden.

Bei der beschriebenen Methode der Umsetzung feuchter Alkalicellulose mit Benzylchlorid lassen sich günstige Reaktionsbedingungen, wie sie durch die Anwendung eines von der Cellulose völlig adsobierten Volumens mäßig konzentrierter Alkalilauge gegeben erscheinen, nur für das Anfangsstadium der Reaktion erzielen. Der weitere Verlauf der Umsetzung zeigt in dem Maß, in welchem die Benzylierung fortschreitet, eine Verschlechterung der Reaktionsverhältnisse.

---

23) Vgl. Heuser und Bartunek, Cellulosechemie 6, 24 (1925).

Mit der Aetherifizierung der Cellulose verringert sich fortschreitend die Menge umsatzfähiger Cellulose. Die entstehende Benzylcellulose scheidet infolge ihres hydrophoben Charakters für die Adsorbtion von Alkalilauge aus. Da das Volumen der vorhandenen Lauge praktisch konstant bleibt, ihre Konzentration nimmt natürlich auch ab, reicht das Adsorbtionsvermögen der vorhandenen Cellulose zur Bindung der gesamten Lauge bald nicht mehr aus; es kommt zu der beobachteten Abscheidung von wässeriger Phase, deren Menge entsprechend der Umsetzung von Cellulose weiter zunimmt. Die abgeschiedene Natronlauge sperrt dem Benzylchlorid am Orte ihres Auftretens den Zutritt zur Faser und behindert so stellenweise das Fortschreiten des Benzylierungs- und Auflösungsprozesses. Dies dürfte ein wesentlicher Grund für die beobachtete bedeutende Inhomogenität der Endprodukte sein.

## Benzylierung unter stetiger Wasserentziehung. Verfahrensweise.

Die über den Ablauf des Benzylierungsprozesses gewonnenen Erkenntnisse machten wahrscheinlich, daß bessere Bedingungen für alle Reaktionsstadien sich durch eine mit dem Umsatz der Cellulose stetig fortschreitende Verringerung des Laugenvolumens erreichen ließen. Hierzu ist die stetige Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch, in dem Maß wie Alkali verbraucht wird, erforderlich.

Eine brauchbare Ausführungsform für einen derartigen Benzylierungsprozeß unter Wasserentziehung ergab sich auf Grund einer günstigen Eigenschaft des Benzylchlorides. Dieses gibt infolge seines bei 178° liegenden Siedepunktes und seiner Nichtmischbarkeit zu Wasser die Möglichkeit der Wasserdampfdestillation. Unter den gegebenen Umständen, bei denen wässerige Natronlaugen mit gegenüber Wasser bedeutend verminderten Dampfdrücken vorliegen, kann ein Abdestillieren des Wassers mit Benzylchlorid bei relativ niedriger Temperatur erfolgen. Die Siedepunkte schwanken für die anzuwendenden Laugen von 20—40% NaOH-Gehalt im Bereich von 115—130°, also gerade im für die Reaktion günstigsten Gebiet.

Es war also zur Durchführung des Prozesses nur notwendig, die Reaktion bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches ablaufen zu lassen und das entwickelte Dampfgemisch abzuleiten. Die Geschwindigkeit der Wasserentfernung ist hierbei leicht durch den Betrag zugeführter Wärme regelbar, ein weiterer Vorteil besteht in der Temperaturkonstanz, die durch

das Sieden der Reaktionsmasse gegeben ist. Die entbundenen Dämpfe werden durch Kühlung kondensiert und in einem Meßglas aufgefangen. Man hat hierdurch die Möglichkeit einer genauen Kontrolle des Prozesses. Das Volumenverhältnis von Benzylchlorid zu Wasser im Destillat zeigt stets den konstanten Wert von 1 : 2.

Die Ausführung der Versuche erfolgte aus Gründen guter Vergleichsmöglichkeit mit den vorbeschriebenen Versuchen wieder unter Anwendung der gleichen Mischungsverhältnisse der Komponenten Es wurden die gleichen Alkalicellulosen mit überschüssigem Benzylchlorid, dessen Menge bei diesen Versuchen ebenfalls unverändert gelassen werden konnte, zur Umsetzung gebracht.

Die Versuchsergebnisse bestätigten die Erwartung. Schon der Reaktionsablauf ließ an der Schnelligkeit und Gleichmäßigkeit, mit der die Alkalicellulose benzyliert und aufgelöst wurde, die Vorzüge des Verfahrens erkennen. Die Umsetzung des Alkalis verläuft durchschnittlich in vier Fünfteln der Zeit, die das normale Verfahren mit feuchter Alkalicellulose beansprucht. Sie verläuft ferner stetig bis zum völligen Verbrauch, während bei dem normalen Verfahren die vollständige Umsetzung wegen der zu geringen Endkonzentration der Lauge nur sehr träge von statten geht. Die Reaktionsmassen sind am Schluß der Umsetzung je nach dem erzielten Verätherungsgrad homogene Gallerten oder hochviskose Lösungen, deren durchsichtiges Aussehen gegenüber der völlig undurchsichtigen Beschaffenheit derjenigen des alten Verfahrens auf der Abwesenheit emulgierter wässeriger Phase beruht. Die Menge entfernten Wassers betrug bei den Versuchen ca. 60—80% des vorhandenen.

**Vorzüge der nach dieser Methode erhaltenen Benzyläther.**

Das Verfahren erlaubt die Gewinnung der erstrebten Produkte, insbesondere der völlig löslichen Benzylcellulose, wenn von 33%-iger und höher konzentrierter Natronlauge ausgegangen wird. Die mit niedrigerprozentigen Laugen erhaltenen nur teilweise löslichen Aether zeigen im Vergleich mit den Produkten des gewöhnlichen Verfahrens, die aus gleicher Alkalicellulose gewonnen wurden, folgende überlegenen Eigenschaften.

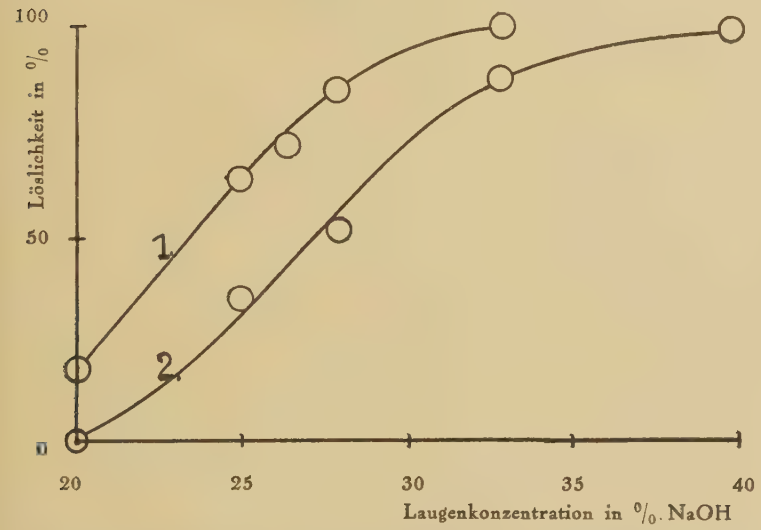
Während der Benzylierungsgrad des löslichen Anteils unverändert geblieben ist, ist die prozentuale Menge des löslichen Anteiles in jedem Fall größer geworden Umgekehrt weist jedes Produkt des neuen Verfahrens gegenüber dem gleich gut löslichen des alten Verfahrens einen geringeren Benzylierungsgrad auf, die gleiche Löslichkeit wird unter Anwendung geringerer Laugenkon-

zentration (= geringerer Alkalimenge) erzielt. Diese Verhältnisse werden am besten durch die graphische Darstellung deutlich.

Die Kurven in Figur 1 zeigen die Beziehungen zwischen angewandter Laugenkonzentration (= angewandter Alkalimenge) und erzielter Löslichkeit. Gegenüber dem normalen Verfahren, welches durch die Kurve 2 dargestellt ist und mit 40%-iger Lauge 98%-ige Löslichkeit erzielt, zeigt die das Verfahren unter Wasserentziehung darstellende Kurve 1 das Erreichen 100%-iger Löslichkeit schon mit der 33%-igen Natronlauge.

Figur 1

Tauchlaugenkonzentration und Löslichkeit.



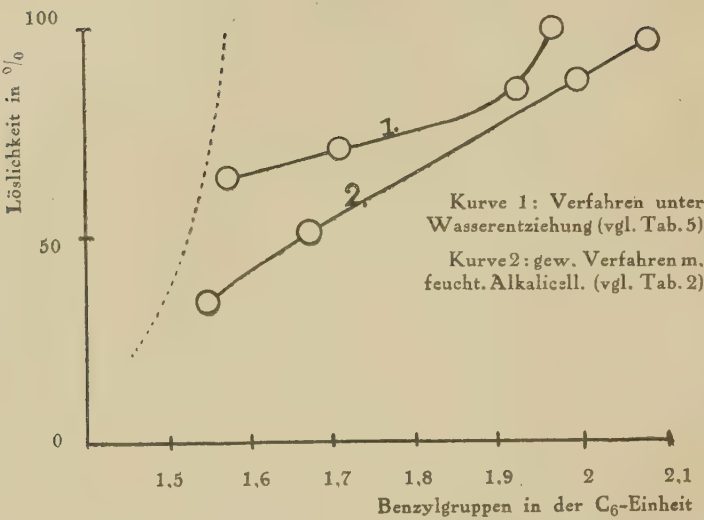

Kurve 1: Verfahren unter Wasserentzug (vgl. Tab. 5, experimenteller Teil)
Kurve 2: gewöhnliches Verfahren mit feuchter Alkalicellulose (vergl. Tab. 2)

Im Gesamtbild der beiden Kurven äußert sich die Ueberlegenheit des neuen Verfahrens in dem steileren Ansteigen der Kurve 1. Auffällig ist an beiden Kurvenbildern der verhältnismäßig flache obere Teil. Dies besagt, daß die letzten unlöslichen Anteile, die vielleicht aus besonders resistenter Cellulose bestehen, am schwierigsten, unter größerem Aufwand an Benzylierungsmittel zur Umsetzung gebracht werden.

Die unterschiedliche Homogenität der bei den verschiedenen Verfahren entstehenden Produkte wird durch die graphische Darstellung der Beziehungen zwischen Löslichkeit und Verätherungsgrad aufgezeigt.

Figur 2

Benzylierungsgrad und Löslichkeit




Wie sich ergeben hat, liegt der Benzylierungsgrad, mit welchem überhaupt Löslichkeit beginnt, im Bereich des Aethers mit 1,5 Benzylgruppen pro $C_6$-Einheit. Bei ideal homogener Reaktionsführung müßte, wenn alle $C_6$-Einheiten der Cellulose gleichzeitig und gleichmäßig reagieren würden, bei Erreichen dieses Benzylierungsgrades sofort 100%-ige Löslichkeit eintreten. Dieser Fall wird in der graphischen Darstellung (Figur 2) durch die punktierte Linie wiedergegeben.

In dem Maße, wie durch den heterogenen Charakter der Reaktion die Gleichmäßigkeit des Reaktionsverlaufes beeinträchtigt wird, verschiebt sich die Kurve nach rechts. Infolge des zeitlich für die einzelnen Celluloseteilchen auseinander fallenden Reaktionsbeginnes differieren die Bestandteile des Endproduktes im Aetherifizierungsgrad. Je heterogener die Reaktion verläuft, um so mehr werden höchster und niedrigster Aetherifizierungsgrad voneinander abweichen. Wenn zum Erreichen einer bestimmten Löslichkeit die später in Reaktion getretenen Anteile genügend benzyliert sind, ist die Aetherifizierung an den früher zur Umsetzung gelangten Anteilen entsprechend ihrem Vorsprung über dieses Maß hinausgeschritten. Daher unterscheiden sich bei verschiedener Homogenität der Reaktion die Verätherungsgrade der gleich gut löslichen Produkte, sie bewegen sich mit steigender

Inhomogenität nach steigenden Benzylgehalten. Die graphische Darstellung zeigt, daß die Kurve des Verfahrens unter Wasserentzug (Kurve 1) dem Idealfall erheblich näher kommt.

Der vollkommenen Realisierung des homogenen Reaktionsablaufes stehen die gegebenen Reaktionsverhältnisse entgegen. Sie gestatten lediglich ein allmähliches Fortschreiten des Benzylierungsprozesses von der Teilchenoberfläche her. Im besonderen sind der erreichbaren Homogenität durch die Bedingungen des Auflösungsprozesses Grenzen gesetzt. Erst die Einführung von 1,5 Benzylgruppen pro $C_6$-Einheit führt zur Auflösung der in Reaktion getretenen Schicht. Wenn die Oberfläche der Alkalicellulose diesen Verätherungszustand erreicht hat, enthalten die inneren Schichten noch unveränderte Cellulose. Die Inhomogenität, als maximale Differenz der vorhandenen Aetherifizierungsgrade gemessen, beträgt dann 1,5 Benzylgruppen.

Bei weitergehender Benzylierung verkleinert sich dieses Inhomogenitätsintervall in gewissem Maße. Wie weiter unten dargelegt wird, zeigt die Einführbarkeit von Benzylgruppen beim Erreichen des Gebietes der Di-Stufe einen gewissen Haltepunkt. Infolgedessen geht die Weiterbenzylierung an den Anteilen, die zuerst an die Di-Stufe heranrücken, langsamer von statten, sodaß die niedriger benzylierten Anteile teilweise den Vorsprung der höher benzylierten aufholen können. Daher nimmt die Homogenität der Produkte mit einem sich der Di-Stufe nähernden Benzylgehalt zu.

Neben der verbesserten Homogenität erscheinen auch die mechanischen Eigenschaften der neuen Produkte überlegen. Sie kommen in der erhöhten Viskosität und dem guten Filmbildungsvermögen zum Ausdruck und kennzeichnen den schonenden Charakter des Darstellungsverfahrens.

Die Wirkung des Alkalis, dem in diesem Reaktionssystem der depolymerisierende Einfluß auf die Cellulose hauptsächlich zugesprochen werden muß, ist abhängig von der Konzentration der Alkalilauge und von der Dauer ihrer Einwirkung. Beide Momente sind bei dem vorliegenden Verfahren, das die Reaktion mit verdünnteren Laugen und verkürzten Reaktionszeiten vollzieht, wesentlich eingeschränkt.

## Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen.

Unter den nach dem neuen Verfahren gewonnenen Aethern war das höchst benzylierte Produkt ein 2,5-Aether. Es wurde versucht, noch höher benzylierte Produkte zu gewinnen. Sie

lassen sich durch Wiederholung der Benzylierungsoperation an dem 2,5-Aether erhalten. Ihre Darstellung bietet besondere Schwierigkeiten.

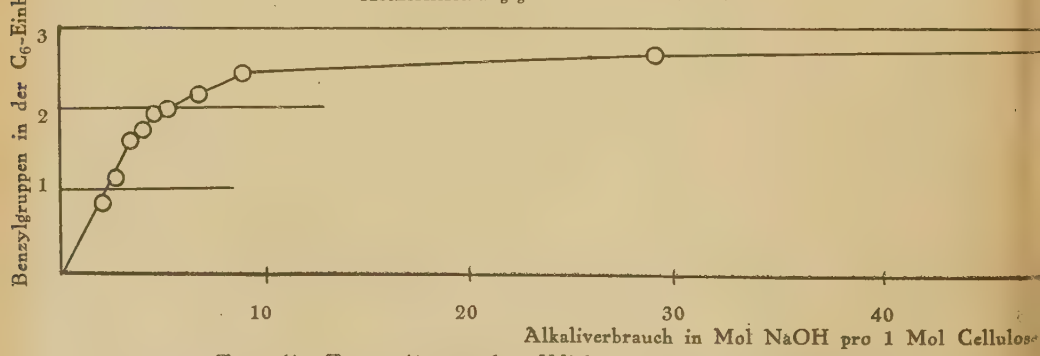
Die Hydrophobie des 2,5-Aethers ist so beträchtlich, daß eine Benetzung mit Natronlauge unmöglich ist. Eine Aenderung in der Reihenfolge der zur Anwendung kommenden Komponenten konnte hier Abhilfe schaffen.

Wenn Benzylcellulose zunächst in der für die Reaktion benützten Menge Benzylchlorid gelöst wird, kann die Natronlauge, die zur Erzielung des geringsten Volumens in der konzentriertesten Form der 50%-igen Lauge angewandt wird, mit Leichtigkeit in dieser Lösung emulgiert werden.

Die Einführung der für den Trigehalt notwendigen Benzylgruppen gelingt auch bei mehrfacher Wiederholung der Operation nicht vollständig. Die Weiterbenzylierung stößt auf Schwierigkeiten, die mit der Annäherung an die Tri-Stufe immer beträchtlicher werden und schließlich nach dreimaliger Wiederholung die Reaktion beim 2,75 Benzylgruppen auf die $C_6$-Einheit enthaltenden Aether zum Stillstand kommen lassen. Dies steht im Einklang mit den bei der Gewinnung der höheren Methyl- und Aethylcellulosen vorgefundenen Verhältnissen. Während man aber bei Methyl- und Aethylcellulose durch besondere Verfahrensmaßnahmen[24]) den der Tri-Stufe entsprechenden Verätherungsgrad fast erreichen konnte, kann es zweifelhaft erscheinen, ob dies auch bei Benzylcellulose möglich ist.

Figur 3

Aetherifizierungsgrad und Alkaliverbrauch




Für die Beurteilung des Widerstandes, den besonders die Benzylcellulose der Umsetzung des dritten Cellulosehydroxyles

24) Vergl. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie, 1927, S. 108.

entgegensetzt, ist aufschlußreich der Vergleich der zur Erzielung verschiedener Benzylierungsstufen notwendigen Alkalimengen. Diese Beziehungen werden durch die graphische Darstellung (Figur 3) wiedergegeben. Man kommt zu einer Kurve mit zwei Knickpunkten beim Benzylgehalt des 2-Aethers und des 2,5-Aethers.

Während die Reaktion bis zum 2-Aether verhältnismäßig leicht, unter geringem Alkaliverbrauch, und daher mit steiler Kurve verläuft, zeigt die geringere Neigung der Kurve oberhalb des 2-Aethers die gesteigerte Schwierigkeit der Benzylgruppeneinführung. Oberhalb des 2,5-Aethers geht die Kurve allmählich in die Horizontale über. Ihre Extrapolation läßt erkennen, daß die Tri-Stufe auf dem beschrittenen Wege kaum zu erreichen ist.

## Benzylierung in Gegenwart von Emulgatoren.

Die nähere Untersuchung der Benzyläther zeigte, daß die Produkte niederen, unterhalb der Di-Stufe liegenden Benzylgehaltes besonders wertvolle Eigenschaften besitzen Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, die ungenügende Löslichkeit dieser Produkte zu verbessern. Stoffe erhöhter Quellbarkeit oder sogar Alkalilöslichkeit, wie z. B. die Regenerate aus Cellulosexanthogenat, aus der Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak oder in Chlorzink, sollten nach den angestellten Betrachtungen ein besseres Endprodukt erwarten lassen. Es schien aber vom wissenschaftlichen wie technischen Gesichtspunkt aus wenig interessant, das Verhalten verschiedener Ausgangscellulose unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen.

Dagegen wurde eine andere Möglichkeit in Erwägung gezogen, die methodischer Art ist, wobei die Variation des Ausgangsmaterials immer noch als weitere Verbesserung übrig bleibt. Wie bereits ausgeführt, hängt die Inhomogenität der Reaktion Alkalicellulose-Benzylchlorid mit der Schwierigkeit zusammen, Alkali und Benzylchlorid gleichzeitig der Cellulosefaser zuzuführen. Ist die Cellulose bereits mit Lauge benetzt, so scheitert das Eindringen des Benzylchlorides an dessen Nichtmischbarkeit mit der Lauge.

Diese Verhältnisse sollten, soweit sie auf der scharfen Phasentrennung zwischen Natronlauge und Benzylchlorid beruhen, durch eine erhöhte Löslichkeit des Benzylchlorides in der Alkalilauge im günstigen Sinne beeinflußt werden.

Eine derartige Vermischung der beiden Reaktionskomponenten ließ sich durch Zusatz von Emulgatoren erzielen. Von der

großen Zahl bekannter Emulgatoren[25]) waren im vorliegenden Fall nur diejenigen brauchbar, die gegen das Reaktionsmedium auch in der Hitze völlige chemische Indifferenz aufwiesen. Dieser Bedingung entsprachen die Natriumsalze der organischen Sulfosäuren, wie das Natriumsalz der Benzol-, der Toluol-, der Naphtalin- und der Anthracensulfosäure. Die spezifische Wirksamkeit dieser Stoffe wächst mit der Größe ihres Kohlenstoffrestes.

In vorliegendem Falle ausschlaggebend war die Löslichkeit der Emulgatoren in den verwandten Alkalilaugen von 25—28% NaOH-Gehalt. Hinreichend war hier nur die Löslichkeit bei den Natriumsalzen der Sulfosäuren mit kleinem organischen Rest. Die günstigste Wirkung ließ sich mit dem Natriumsalz der Toluolsulfosäure erzielen.

Für die Gewinnung höherer Aether, bei denen stärkere Laugenkonzentrationen angewandt werden müssen, ist dieses Verfahren nicht brauchbar; man findet keine löslichen Emulgatoren.

Bei der Durchführung der Reaktion waren zur geeigneten Zugabe der Emulgatoren, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, kleine Verfahrensänderungen notwendig. Im übrigen wurde in derselben Weise verfahren wie bei den vorbeschriebenen Benzylierungen. Um den Vergleich zu ermöglichen, wurden wieder die Alkalicellulosen unter genau den gleichen Bedingungen hinsichtlich Laugenkonzentration und Abpressungsgrad hergestellt. Die Umsetzung erfolgte ebenfalls unter weitgehender Reproduktion aller Teilbedingungen. Sowohl die Methode der einfachen Umsetzung als auch das Verfahren unter Wasserentziehung wurden auf ihre Beeinflußbarkeit durch Emulgatoren untersucht.

Das erstere Verfahren, das sich schon gegenüber dem Verfahren mit Wasserentziehung als unterlegen erwiesen hatte, wurde nochmals geprüft, weil die Wirkung des Emulgators hier möglicherweise den Effekt der Wasserentziehung ersetzen konnte. Die sich normalerweise abscheidende wässerige Phase konnte ebenfalls durch den Emulgator an ihrem Auftreten gehindert werden.

Die Wirksamkeit des Emulgators, des toluolsulfosauren Natriums, wird erst deutlich, wenn man ihn in einer Menge anwendet, die etwa 20% der umzusetzenden Cellulose beträgt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß diese Emulgatormenge bei beiden Verfahren eine gleiche mäßige Verbesserung der Löslichkeit erzielt. Die Bedeutung der Wasserentziehung bleibt auch

---

25) Vergl. Neuberg, Biochem. Zeitschr. 76, 107 (1916). Tamba, ibidem 145, 416 (1924).

unter diesen Umständen im vollen Betrage erhalten. Der Zusatz des Emulgators läßt das mit 25%-iger Lauge unter Wasserentziehung gewonnene, sonst zu 63% lösliche Produkt in 75%-iger Löslichkeit entstehen. Bei Verwendung konzentrierterer Laugen verringert sich diese Wirkung schnell, das unter Emulgatorzusatz mit 28%-iger Lauge hergestellte Produkt unterscheidet sich nicht mehr von dem normalen.

Gegenüber der mäßigen Verbesserung der Löslichkeit traten bei der beschriebenen Methode einige andere Vorteile in Erscheinung, die nicht unerwähnt bleiben sollen. Durch die Gegenwart des Emulgators wird die Rührbarkeit der Masse verbessert und die Umsetzungsgeschwindigkeit etwas gesteigert. Bemerkenswert ist auch, daß die Reaktionsprodukte besonders schnell und leicht zu reinigen sind.

Das mechanische Verhalten der Produkte läßt auf besondere Schonung des Materiales im Gange dieser Methode schließen. Durch die Gegenwart des Emulgators scheint die Alkalischädigung wesentlich herabgesetzt zu sein.

Eine Erklärung hierfür bietet die Annahme, daß das Alkali seine schädigende Wirkung besonders dort entfaltet, wo es, ohne zur Umsetzung zu kommen, eine gewisse Zeit allein auf Cellulose einwirkt. Der durch den Emulgator erzielte bessere Zutritt des Benzylchlorides bewirkt die schnellere Umsetzung dieses Alkalis und vermindert so seine schädliche Einwirkung.

## C. Die Nebenprodukte des Benzylierungsprozesses.

### Gewinnung und Wiedernutzbarmachung.

Die Reaktion Alkalicellulose-Benzylchlorid läßt neben dem Benzyläther der Cellulose Nebenprodukte entstehen wie Benzylalkohol, der aus der Umsetzung des Benzylchlorides mit Natriumhydroxyd allein hervorgeht. Das Ausmaß dieser Nebenreaktionen erhellt aus der Tatsache, daß die Gewinnung des Di-Benzyläthers nach dem Verfahren unter Wasserentziehung einer Alkalimenge von 4—5 Mol NaOH pro Mol Cellulose bedarf und daß von dem in äquimolekularer Menge umgesetzten Benzylchlorid nur 2 Mol mit der Cellulose in Verbindung treten. Der größere Teil des umgesetzten Benzylchlorides erscheint in den Nebenprodukten wieder.

Das Erfassen und Wiedernutzbarmachen der Nebenprodukte ist demzufolge eine wesentliche Voraussetzung für die wirtschaftliche Gewinnung von Benzylcellulose. Es wurde versucht, die

Art der Nebenprodukte und ihre Mengenverhältnisse zu bestimmen, sowie die Bedingungen festzustellen, unter denen ihre Wiederumwandlung in Benzylchlorid möglich ist.

Die Trennung der einzelnen Nebenprodukte voneinander bereitet Schwierigkeiten. Das aus der Umsetzung von Alkalicellulose mit Benzylchlorid erhaltene Reaktionsgemisch enthält noch einen großen Teil des im Ueberschuß angewandten Benzylchlorides in unveränderter Form. Wird die breiförmige Reaktionsmasse nach der angewandten Aufarbeitungsmethode mit überschüssigem Methanol aufgenommen, so gelangt das bisher im Reaktionsgemisch gelöste Celluloseprodukt zur Abscheidung und Entquellung. Benzylchlorid und die anderen Nebenprodukte gehen in das Fällungsmittel über.

Es gelang nicht, aus dem abgetrennten, durch Abdestillieren methanolfrei gemachten und schließlich getrockneten Gemisch von Benzylchlorid mit den Nebenprodukten die einzelnen Bestandteile durch fraktionierte Vakuumdestillation zu isolieren. Das Benzylchlorid konnte zwar leicht in reiner Form abdestilliert werden, jedoch kam es bei dem danach übergehenden Benzylalkohol, bevor noch die größte Menge davon verdampft war, unter heftigen Reaktionserscheinungen im Destillierkolben zu einer vollständigen Verharzung. Wahrscheinlich kam der siedende Benzylalkohol unter dem katalytischen Einfluß geringer Salzreste zur Polymerisation[26]). Hierdurch wurde die Identifizierung der höher siedenden Produkte wie überhaupt jede quantitative Aufarbeitung unmöglich gemacht.

Es glückte indessen auf andere Weise, die Nebenprodukte vollzählig zu isolieren. Hierbei wurde die Rückverwandlung des Benzylalkohols in Benzylchlorid vor der Destillation vorgenommen. Behandelt man das aus Benzylchlorid und Nebenprodukten bestehende methanolfreie Gemisch zunächst mit konzentrierter Salzsäure, so geht der vorhandene Benzylalkohol quantitativ in Benzylchlorid über. Ein in dieser Weise vorbehandeltes Gemisch läßt sich ohne Schwierigkeit im Vakuum fraktionieren. Hierbei zeigt sich, daß der weitaus überwiegende Anteil der Nebenprodukte aus Benzylalkohol besteht, denn fast das ganze Gemisch erweist sich als bei 70—75° / 20 mm übergehendes Benzylchlorid. Der höher siedende kleine Rest ist völlig frei von Benzylalkohol. Aus ihm kann bei einer Temperatur von 164—165° / 20 mm eine kleine Menge fast farblosen Dibenzyl-

26) Siehe Oddo, Gazetta Chimica Italiana 31, 1, 348.

äthers destilliert werden. Es hinterbleibt eine geringe Menge nicht mehr zu verflüchtigender harziger Substanz.

Die Bildung des Dibenzyläthers ist leicht verständlich. Der zuerst entstehende Benzylalkohol bildet mit Natronlauge das Benzylalkoholat, welches mit Benzylchlorid in der üblichen Weise reagiert. Hingegen bleibt die Bildung des Harzes ungeklärt. Wahrscheinlich vollzieht sie sich unter dem Einfluß des Alkalis. Das Ausmaß der Verharzung dürfte demzufolge von der Konzentration der Alkalilauge sowie der Dauer ihrer Einwirkung abhängen.

Den wesentlichsten Anteil unter den Nebenreaktionen nimmt die Bildung des Benzylalkoholes ein. Dieser kann nach der beschriebenen Methode in einfacher und quantitativer Weise in Benzylchlorid zurückverwandelt und zusammen mit dem unververändert gebliebenen Benzylchlorid isoliert werden.

Die nicht regenierbaren Stoffe, Dibenzyläther und Harz, sind mengenmäßig so gering, daß ihnen keine besondere Bedeutung zugemessen zu werden braucht Der Dibenzyläther, der bei der Aufarbeitung von unter Wasserentzug durchgeführten Darstellungsversuchen in einer maximalen Menge von 3—4% des angewandten Benzylchlorides anfiel, besitzt zudem gewisse technische Bedeutung, er dient unter dem Namen Erganol als Weichhaltungsmittel für Celluloseesterlacke. Die einzige wirkliche Verlustquelle für Benzylchlorid liegt also in der geringen Harzbildung, die bei den Darstellungsversuchen nach dem Verfahren unter Wasserentzug 2—3% des angewandten Benzylchlorides beträgt.

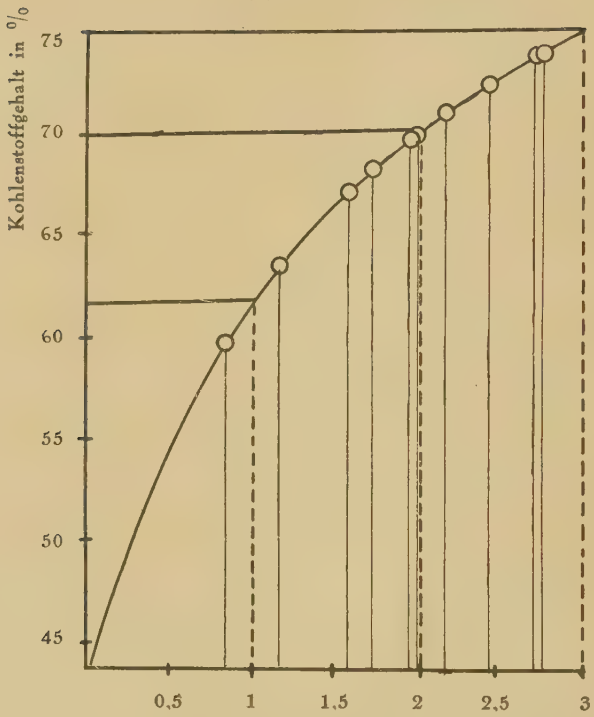
## D. Bestimmung des Benzylierungsgrades.

Die zur Charakterisierung der Benzyläther notwendige Bestimmung ihres Benzylierungsgrades ist auf eine der bekannten Methoxyl- und Aethoxylbestimmung ähnliche Weise nicht möglich. Doch gestattet der hohe Kohlenstoffgehalt der Benzylgruppe eine genaue und einfache Bestimmung des Benzylierungsgrades mittels der Elementaranalyse.

Die Beziehungen zwischen Benzylgehalt und Kohlenstoffgehalt gibt Fig. 4 wieder. Die auf der Kurve eingetragenen Kreise bezeichnen den Benzylierungsgrad der nach dem Verfahren unter Wasserentzug erhaltenen Benzyläther. An diesen Produkten wurden die im Folgenden beschriebenen Eigenschaften von Benzylcellulose untersucht.

Figur 4

Aetherifizierungsgrad und Kohlenstoffgehalt




○ = dargestellter Aether (vergl. experim. Teil, Tab. 5 und 5a)

# II. Eigenschaften von Benzylcellulose.

## A. Physikalisches Verhalten.

### Löslichkeit und Viskosität.

### Allgemeines Verhalten von Cellulosederivaten gegen Lösungsmittelgemische.

Nach der von Hildebrand erweiterten Langmuir'schen Theorie sind die spezifischen Anziehungen, die zwischen ähnlichen Gruppen in Lösungsmittel und Gelöstem auftreten, die für das Löslich-

keitsverhalten maßgeblichen Faktoren[27]). Diese Anschauung hat sich auch für die Betrachtung der Löslichkeitsverhältnisse von Cellulosederivaten als brauchbar erwiesen. Insbesondere vermag sie die Erscheinung zu erklären, daß häufig für diese Produkte die besten Lösungsmittel Gemische von Flüssigkeiten sind, deren einzelne Komponenten allein kein Lösungsvermögen für das Cellulosederivat besitzen.

Wie Highfield[28]) in seiner Untersuchung über die Löslichkeit von Nitrocellulose in Aether-Alkoholgemischen zeigte, bestehen solche Gemische zumeist aus stärker und schwächer polaren Komponenten. Hierbei stellt Highfield den Begriff der Polarität als qualitativen Ausdruck für die Eigenschaften hin, die exakt durch die Dielektrizitätskonstante und den Binnendruck wiedergegeben werden.

Auch die Cellulosederivate besitzen im Sinne Highfield's stärker und schwächer polare Gruppen, wie z. B. im Falle der Nitrocellulose die Hydroxyl- und die Nitrogruppe. Bekanntlich besitzen Nitrocellulosen verschiedenen Veresterungsgrades jeweils die beste Löslichkeit in Aether-Alkoholgemischen verschiedener Zusammensetzung. Nach Highfield verschiebt sich mit steigendem Nitrierungsgrad, entsprechend der sinkenden Polarität des Celluloseesters, die Zusammensetzung des optimal lösenden Gemisches in Richtung größeren Gehaltes an schwach polarem Aether. Die Polarität des besten Lösungsmittels muß der des zu lösenden Stoffes entsprechen.

Als Maßstab der Löslichkeit benutzte Highfield die Viskosität, die gleichkonzentrierte Nitrocelluloselösungen in verschieden zusammengesetzten Aether-Alkoholgemischen besaßen. Er verwandte die Messungsergebnisse zur Aufstellung von Viskositäts-Zusammensetzungsdiagrammen und erhielt so U-förmige Kurven, deren Tiefpunkt das optimale Lösungsmittelgemisch bezeichnete.

Weiterhin haben Frank und Caro[29]) die von ihnen dargestellten gemischten Oxalester der Cellulose zu ähnlichen Untersuchungen herangezogen. Diese Ester, in denen die eine Carboxylgruppe der Oxalsäure durch die verschiedensten Alkohole verestert wurde, gaben die Möglichkeit, den Einfluß der eingeführten Gruppe zu studieren. Die so gewonnenen Resultate, die sich aus dem Vergleich verschiedener Produkte von etwa demselben Veresterungsgrad ergaben, bestätigten und erweiterten die Ergebnisse Highfield's.

---

27) Monographie über Solubility, Chemical Catalogue Co., Kap. 7—9.
28) Highfield, Zeitschr. f. Physik. Chemie 124, 245 (1926).
29) Frank u. Caro, B. 63, 1532 (1930) Dissert. W. Caro, Berlin 1930.

Die Aether der Cellulose sind zu derartigen Untersuchungen noch nicht herangezogen worden. Sie werden hierzu im allgemeinen weniger geeignet erscheinen, wie der folgende Vergleich mit den Celluloseestern zeigt. Die Celluloseester stellen Produkte dar, die auf Grund der Reversiblität des Veresterungsprozesses hinsichtlich des Esterifizierungsgrades homogen sind und nur in der Teilchengröße Verschiedenheiten aufweisen.

Dagegen besitzen die Celluloseäther außer der verschiedenen Teilchengröße auch eine sich aus den beschriebenen Darstellungsverhältnissen erklärende Inhomogenität bezüglich des Aetherifizierungsgrades.

Nach den vorliegenden Erfahrungen übt die Teilchengröße der Cellulosesubstanzen im Bereich der praktisch vorliegenden Schwankungen keinen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches von optimaler Wirksamkeit aus. Die Inhomogenität des Substitutionsgrades kann dagegen auf das Ergebnis solcher Löslichkeitsmessungen nicht ohne Wirkung bleiben. Bei der Koexistenz verschiedener Aetherifizierungsgrade in der Untersuchungssubstanz werden im Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramm Ueberlagerungen eintreten. Die den Aethern von mäßig verschiedenem Aetherifizierungsgrad entsprechenden, verschiedenen optimal lösenden Gemische werden ein abgeflachtes Kurvenbild ohne ein prägnantes Minimum entstehen lassen.

## Eigenschaften der Lösungen von Benzylcellulose in Benzol-Alkohol.

Die nach der Methode unter Wasserentziehung hergestellten Benzyläther lassen auf Grund der Reaktionsverhältnisse ein höheres Maß von Homogenität erwarten. Der Löslichkeitsbereich ist bei diesen Produkten infolge der schon bei der 1,5-Stufe eintretenden Löslichkeit bedeutend größer als bei den bisher untersuchten Estern. Dazu macht die starke polare Verschiedenheit zwischen Hydroxyl- und Benzylgruppe ausgeprägte Aenderungen der Löslichkeitsverhältnisse wahrscheinlich.

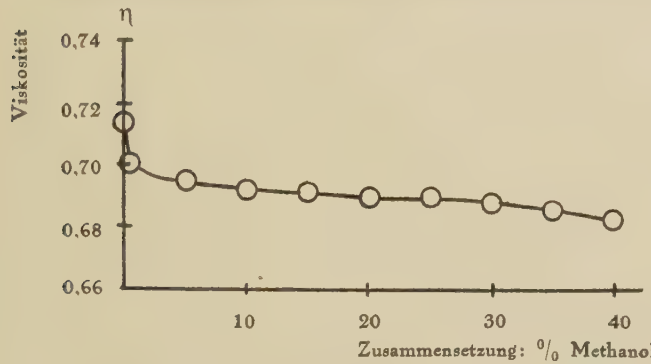
Bei den der Ermittlung des bestlösenden Gemisches dienenden Viskositätsmessungen muß, worauf auch Highfield hinweist, ein Lösungsmittelgemisch benutzt werden, dessen eigene Viskosität bei der Variation des Mischungsverhältnisses nicht über ein gewisses Maß schwanken darf, um nicht die durch den gelösten Stoff bewirkte Viskositätsänderung zu überdecken. Für die

Benzylcellulose ist in dem Gemisch Benzol-Alkohol ein in dieser Hinsicht befriedigendes Lösungsmittelgemisch gegeben.

Den Viskositätsverlauf für den in Betracht kommenden Zusammensetzungsbereich zeigt Figur 5. Abgesehen von einem innerhalb sehr geringen Alkoholzusatzes liegenden starken Viskositätsabfall verläuft die Kurve in dem in Betracht kommenden Gebiet genügend gleichmäßig.

Figur 5

Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramm des Gemisches Benzol-Methanol



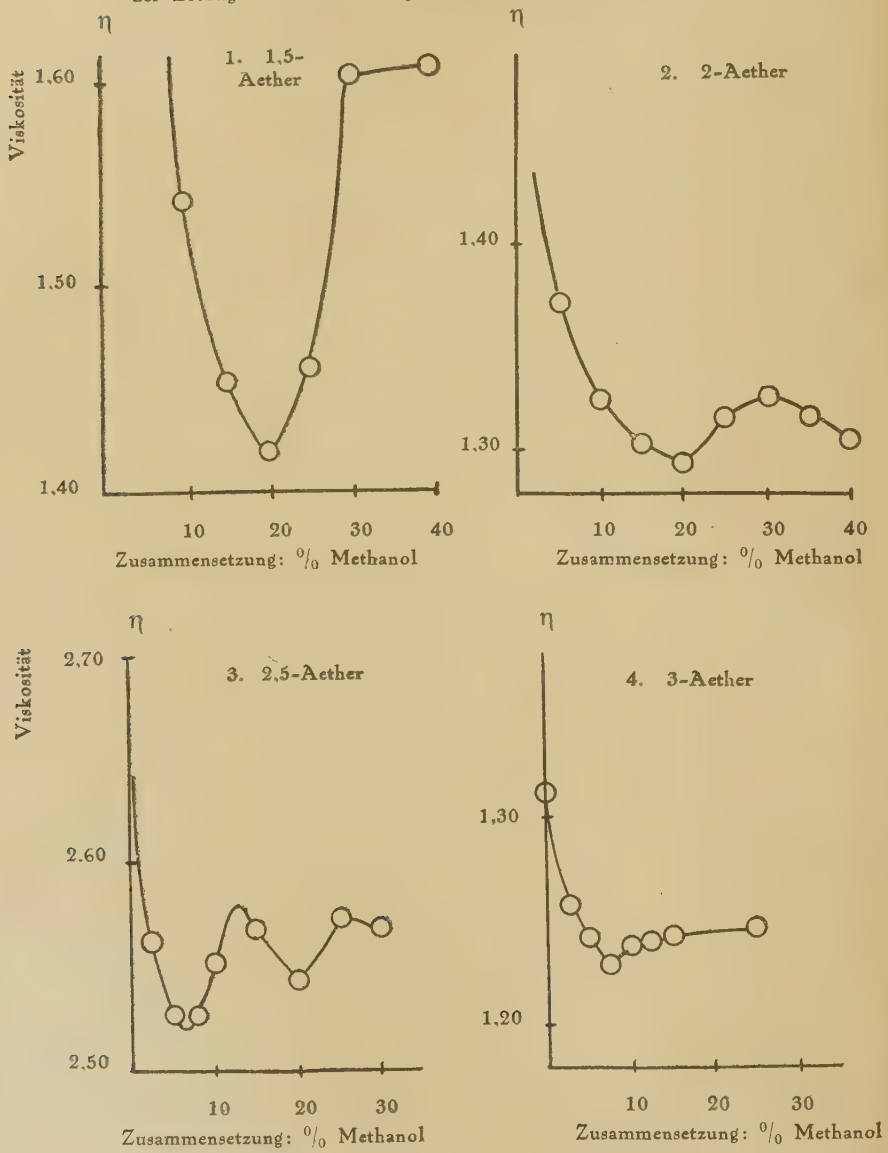

Zur Untersuchung gelangten vier Benzylcellulosen, die ungefähr den Verätherungsgraden des 1,5-, 2-, 2,5- und annähernd 3 Benzylgruppen auf die $C_6$-Einheit enthaltenden Aethers entsprachen. 1,5- und 2-Aether wurden in 1%-igen Lösungen, 2,5- und 3-Aether wegen der geringeren Viskosität in 2%-igen Lösungen untersucht. Die Ergebnisse werden durch die Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramme (Figur 6) wiedergegeben.

Wie die Lage der Viskositätsminima zeigt, erreichen 1,5- und 2-Aether im gleichen Lösungsmittelgemisch von 80% Benzol und 20% Methanol die beste Löslichkeit, 3-Aether im Gemisch von 92,5% Benzol und 7,5% Methanol. Der 2,5-Aether besitzt merkwürdigerweise zwei Viskositätsminima, die mit den vorgenannten identisch sind.

Diese Messungsergebnisse werden im Zusammenhang mit der aus den Darstellungsbedingungen zu folgernden verschiedenartigen Beschaffenheit der einzelnen Produkte verständlich. Hiernach kommt dem 2- und dem 3-Aether als den Umsetzungsgraden, bei denen eine Verlangsamung, bzw. ein Aufhören des Benzylierungsvorganges eintritt, ein höheres Maß von Homogenität zu. Die ihnen zugehörigen Diagramme lassen aus diesem Grunde Komplikationen nicht erwarten.

Figur 6

Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramme
der Lösungen verschiedenartiger Benzylcellulose in Benzol-Alkohol



Das Auftreten der dem 2- und dem 3-Aether zuerkannten Viskositätsminima in der Kurve des 2,5-Aethers läßt auf erhebliche Inhomogenität dieses Produktes schließen. Das Diagramm deutet darauf hin, daß die Zusammensetzung dieses Produktes der eines Gemisches ziemlich gleicher Mengen von Di- und Tri-Aether ohne wesentliche Anteile dazwischen liegender Aetherifizierungsgrade entsprechen dürfte.

Im Falle des 1,5-Aethers bringt das alleinige Auftreten eines steilen 2-Aether-Minimums die auch für dieses Produkt wahrscheinliche Inhomogenität nur teilweise zum Ausdruck, es kennzeichnet lediglich das Vorhandensein wesentlicher Mengen 2-Aether. Hieraus kann aber für dieses Produkt eine dem 2,5-Aether ähnliche Zusammensetzung gefolgert werden: der 1,5-Aether dürfte im wesentlichen ein Gemisch zweier Aetherifizierungsgrade, des 1- und 2-Aethers, darstellen.

Der Mono-Benzyläther besitzt ein geringes Solvatations- und Dispersionsvermögen. Er steht an der Grenze der Löslichkeit und wird möglicherweise nur durch eine peptisierende Wirkung des anwesenden Di-Benzyläthers in Lösung gehalten[30]). Diese Eigenschaften können wahrscheinlich machen, daß Mono-Aether im Gemisch mit Di-Aether, wie es für den 1,5-Aether angenommen wurde, hinsichtlich seines Löslichkeitsverhaltens weitgehende Indifferenz zeigt. Seine Existenz kommt daher im Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramm nicht zum Ausdruck.

Das Löslichkeitsverhalten von 2- und 3-Benzyläther bestätigt den von Highfield an Nitrocellulose aufgezeigten Zusammenhang. Mit steigendem Benzylgehalt verschiebt sich die Zusammensetzung des am besten lösenden Gemisches von Benzol-Alkohol in das Gebiet größeren Gehaltes an nicht polarem Benzol.

Die Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramme unterscheiden sich nicht nur durch die Lage der Viskositätsminima, auch im Gesamtbilde der Kurven treten Abweichungen auf. Sie zeigen sich deutlich nur in den rechts von den Minima liegenden Kurvenästen. Die linken, im benzolreicheren Gebiet liegenden Kurvenabschnitte besitzen in allen Fällen weitgehende Aehnlichkeit. Diese wird hauptsächlich durch den in diesem Gebiet liegenden Viskositätsabfall des reinen Lösungsmittels bedingt.

Der Wiederanstieg der rechten Kurvenäste vermindert sich mit steigendem Benzylgehalt der Produkte. Es kann vermutet werden, daß die Ursache die bei höherer Benzylierung sinkende Teilchengröße ist.

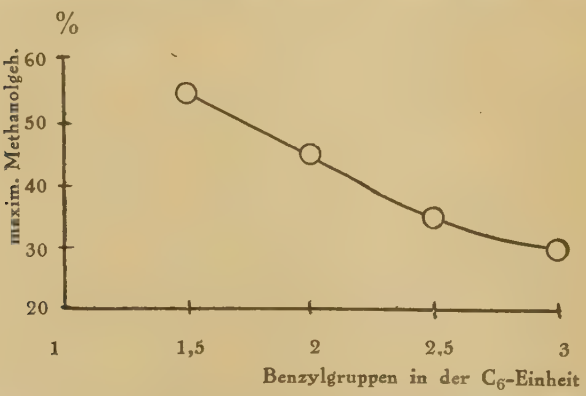
---

30) Vergl. Kumichel, Kolloid-chemische Beihefte 26, 175/77 (1928).

Die Viskositäts-Zusammensetzungsdiagramme zeigen, daß der Löslichkeitsbereich der Produkte auf der benzolreicheren Seite im Falle des 1,5-Aethers etwa bei dem Mischungsverhältnis 90 : 10, im Falle der höheren Aether schon bei reinem Benzol beginnt. Der Löslichkeitsbereich nach der Seite des alkoholreicheren Gemisches ist aus den Kurven nicht ersichtlich. Das erreichte Viskositätsmaximum entspricht hier nicht dem Grenzwert des noch lösenden Gemisches. Auch bei weiterem Alkoholzusatz bleiben bei fallender Viskosität die Lösungen klar. Dieser unscharfe Uebergang in das unlösliche Gebiet beruht wahrscheinlich auf der inhomogenen Teilchengröße der Produkte. Erst bei stärkerem Alkoholzusatz kündet sich die sichtbare Grenze der Löslichkeit durch die Ausbildung ganz feiner weißer Trübungen an, die bei den im Diagramm (Figur 8) angegebenen Mengen zugesetzten Alkohols auftreten. Auch diese Werte zeigen die mit steigendem Benzylgehalt abnehmende Löslichkeit in den alkoholreicheren Gemischen. Die Ausfällung der Benzylcellulosen bis zur vollständigen Koagulation bedarf noch erheblich größerer Zusätze von Alkohol.

Figur 7

Löslichkeitsgrenze für Benzylcellulose im Gemisch Benzol-Methanol




## Löslichkeit von Benzylcellulose in einfachen Lösungsmitteln.

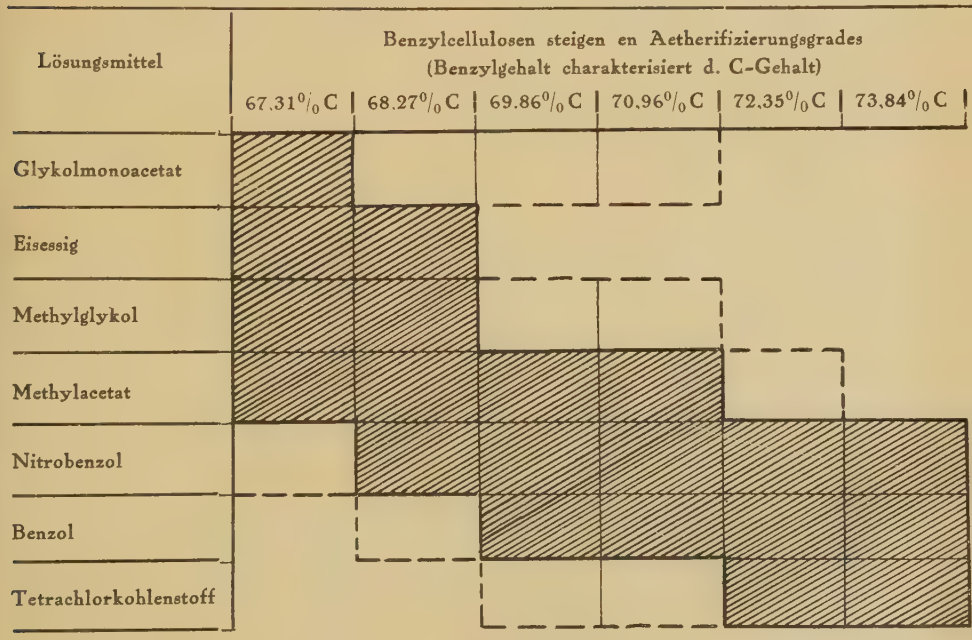
Die vorgefundenen Löslichkeitsverhältnisse im Gemisch Benzol-Alkohol gestatten, die Löslichkeit der Benzyläther in den einfachen Lösungsmitteln unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten. Wie die Löslichkeitstabelle (vergl. experim. Teil, Tabelle 8) zeigt,

kommt einer ganzen Reihe von Stoffen einheitliches Lösungsvermögen für alle überhaupt löslichen Aetherifizierungsgrade zu. Diese Flüssigkeiten besitzen entweder aromatische Natur oder sie sind stark halogenhaltig. Ihnen gegenüber steht eine Anzahl von Lösungsmitteln, die nur Lösungsvermögen für einzelne Aetherifizierungsgrade aufweisen.

An letzteren läßt sich der Zusammenhang zwischen Polarität von Lösungsmittel und Gelöstem weiter bestätigen. Ordnet man diese Lösungsmittel in der Reihenfolge des steigenden Benzylgehaltes der Aether, die sie zu lösen vermögen, wie aus Figur 8 ersichtlich, so erhält man eine Zusammenstellung der Lösungsmittel nach abnehmender Polarität, beginnend mit den stark polaren Lösungsmitteln Glykolmonoacetat und Essigsäure, endend mit dem sehr schwach polaren Tetrachlorkohlenstoff. Das schraffierte Gebiet gibt die Löslichkeit in der Kälte an, das nur umrandete die Löslichkeit in der Wärme (bei etwa 100°, bei den niedriger siedenden Lösungsmitteln bei der Siedetemperatur).

Figur 8

Begrenztes Lösungsvermögen verschiedener Lösungsmittel



Durch das Vorhandensein von für die einzelnen Aetherifizierungsgrade spezifischen Lösungsmitteln ist die Möglichkeit gegeben, die Homogenität von Benzyläthern zu prüfen. Hiervon wurde zur Beurteilung der Produkte bei der präparativen Darstellung Gebrauch gemacht. Auch zur Reinigung und Fraktionierung inhomogener Produkte scheinen diese Lösungsmittel anwendbar zu sein.

Schließlich sei noch einiger Stoffe gedacht, deren lösende Eigenschaften Sonderfälle darstellen. So vermag Aceton die um die Di-Stufe liegenden Aetherifizierungsgrade zum Teil zu lösen, völlige Löslichkeit wird in keinem Fall erreicht. Bemerkenswert ist auch, daß Trichloressigsäure die niederen um den Monoäther liegenden Verätherungsstufen, die in den meisten der genannten Lösungsmittel quellbar, aber in keinem löslich sind, aufzulösen vermag. Hierbei spielt wahrscheinlich auch eine gewisse hydrolytische Wirkung dieser starken organischen Säure eine Rolle.

## Erweichungspunkte der Benzylcellulose.

Celluloseprodukte zeigen beim Erhitzen ein von den kristallisierbaren organischen Substanzen abweichendes Verhalten. Im Gegensatz zu diesen, die an einem bestimmten Temperaturpunkt meist in eine meniskusbildende Flüssigkeit übergehen, vollzieht sich an den Cellulosederivaten in dem Temperaturgebiet bis zu ihrem Zersetzungspunkt entweder überhaupt keine oder nur eine allmähliche mehr oder minder unvollständige Veränderung in Richtung ihrer Verflüssigung.

Es kommt zuerst zu einer Sinterung. Bei weiterem Erhitzen der Substanz erfolgt zumeist ein Durchsichtigwerden und langsames Zusammenfließen zu einzelnen größeren Tröpfchen. Darüber hinaus gelangen einige Celluloseprodukte in den Zustand schwer beweglicher einheitlicher Schmelzflüsse. Bei Angabe des Schmelzpunktes von Cellulosederivaten müssen diese allmählichen Uebergänge berücksichtigt werden.

Aus den in der Literatur vorhandenen Schmelzpunktsuntersuchungen von Cellulosederivaten kann eine Anzahl von Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die Schmelzpunktsangaben nur selten den erwähnten Erfordernissen Rechnung tragen. Heuser und Hiemer[31]) untersuchten Methylcellulosen verschiedenen Abbaugrades und fanden, daß der Schmelzpunkt mit steigendem Depolymerisationsgrad sinkt. Die

31) Heuser und Hiemer, Cellulosechemie 6, 114 (1925).

Schmelzpunktsdifferenz zwischen Methylcellulose aus weitgehend intakter Cellulose und Methylcellulose aus dextrinartigen Abbauprodukten beträgt nach ihren Versuchen etwa 50—70°. Innerhalb mäßiger Verschiedenheit des Depolymerisationsgrades ist sie ziemlich unerheblich. Sodann haben Frank und Caro[32]) an ihren gemischten Celluloseoxalsäureestern den Einfluß des Alkoholradikals auf den Erweichungspunkt untersucht. Sie fanden, daß die steigende Größe des Alkoholradikals ein proportionales Sinken des Erweichungspunktes bewirkt.

In der Tabelle 10 (experimenteller Teil) wird das Verhalten von Benzyläthern aller Aetherifizierungsgrade beim Erhitzen wiedergegeben. Zunächst zeigt sich ein qualitativ verschiedenes Verhalten der Produkte verschiedenen Benzylierungsgrades. Während die unlöslichen faserförmigen Produkte bis zu ihrem Zersetzungspunkt unverändert bleiben, verändern die löslichen Produkte des Verätherungsgrades zwischen 1,5- und 2-Aether ihren Zustand bis zur Tröpfchenbildung. Die noch höher ätherifizierten Produkte schmelzen zu zusammenlaufenden einheitlichen Glasflüssen. Alle Benzyläther zersetzen sich unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 270°.

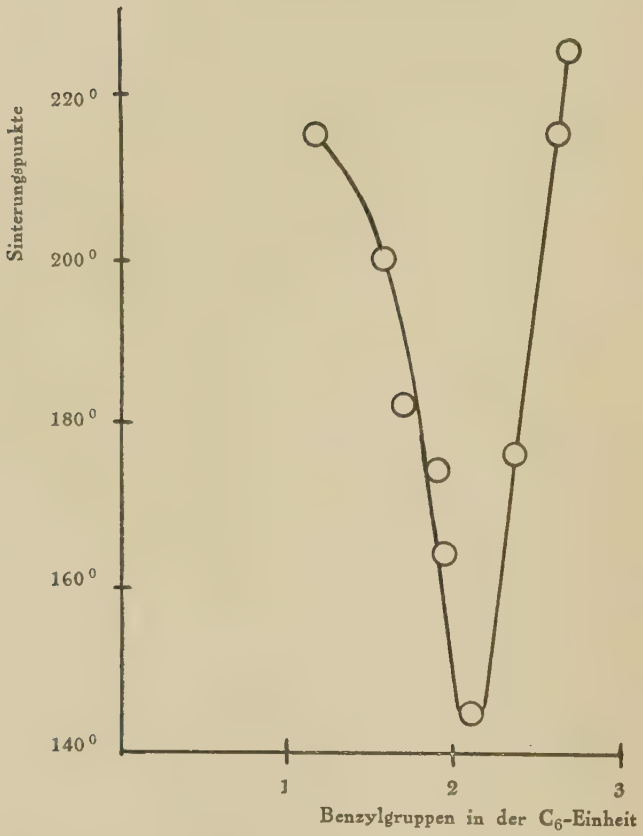
Vergleicht man die Erweichungstemperaturen aller löslichen Produkte in Abhängigkeit vom Verätherungsgrad, so tritt ein bemerkenswertes Verhalten in Erscheinung. Wie das Diagramm (Figur 9), das die Beziehungen zwischen Verätherungsgrad und Erweichungspunkt graphisch darstellt, zeigt, ergeben die Sinterungspunkte ohne wesentliche Abweichungen eine sehr spitze V-förmige Kurve. Mit steigender Verätherung sinken die Sinterungspunkte sehr gleichmäßig bis zu einem Minimum, das einem Verätherungsgrad wenigoberhalb der Di-Stufe entspricht, um mit der Annäherung an die Tri-Stufe wieder steil emporzusteigen. Dieser Wiederanstieg erscheint deshalb besonders auffällig, weil er gerade an den Produkten stärkster Depolymerisation erfolgt. Es zeigt sich hierin der starke konstitutive Einfluß des Eintritts der dritten Benzylgruppe.

Diese über ein Temperaturgebiet von etwa 80° reichende Schmelzpunktserhöhung ist gegenüber der infolge Depolymerisation zu erwartenden Schmelzpunktserniedrigung so bedeutend, daß deren Einfluß im Kurvenbild überhaupt nicht in Erscheinung treten kann. Das Vorliegen starker Depolymerisation bei den höheren Aethern ergab sich aber bereits aus den im vorhergehenden Abschnitt referierten Viskositätsmessungen.

---

32) Frank und Caro, loco citato.

Figur 9
Sinterungspunkte der Benzylcellulosen




Schließlich besteht noch ein Zusammenhang zwischen Erweichungspunkt und der weiter unten beschriebenen Dehnbarkeit der Produkte. Sinkender Schmelzpunkt bedingt steigende Plastizität. Diese Gesetzmäßigkeit ist auch schon an den gemischten Celluloseoxalsäureestern beobachtet worden. Ueber die Temperaturbedingtheit der Plastizität konnten gelegentlich der präparativen Gewinnung der Benzyläther einige Beobachtungen gemacht werden. Die um den Di-Aether liegenden Produkte zeigten regelmäßig beim Behandeln mit heißem Wasser von 90—100°, wie es zur Entfernung der Salze in Anwendung kam, eine deutlich fühlbare Erweichung,

sie ließen sich durch leichten Druck beliebig deformieren. Die niedrigeren Aether zeigten diese Erscheinung im Einklang mit ihren höheren Erweichungspunkten in abnehmendem Maße, dem 1,5-Aether fehlte sie vollkommen.

**Kristallisationsvermögen der höchsten Benzylierungsstufen.**

Die durch stufenweise Weiterbenzylierung erhaltenen höchst ätherifizierten Produkte mit den Kohlenstoffgehalten 73,60% und 73,84% C (theoretischer Tri-Aether = 75,00% C) besaßen die Eigenschaft, aus ihren heißen Lösungen in Amylacetat sich in Form kristallartiger Partikel abzuscheiden, die Doppelbrechung zeigten.

Versuche, aus anderen Lösungsmitteln ähnliche Produkte zu erhalten, verliefen ergebnislos. Durch den Zusatz von Quellungsmitteln zu Lösungen von Benzylcellulose in Benzol, Pyridin, Anilin und anderen Stoffen wurden stets amorphe Abscheidungen erhalten. Das langsame Eindunsten von Lösungen, wie es Hess zur Gewinnung kristallisierter Methyl- und Aethylcellulose benutzte[33]), führte nur zu brüchigen Filmen.

Das Verhalten der Tri-Benzylcellulose weist Aehnlichkeit mit dem der von Frank und Mendrzyk beschriebenen kristallisierten Cellulosecinnamate[34]) auf, sowohl hinsichtlich der Formen als auch der Entstehungsbedingungen der Produkte.

Auf die Abscheidung aus den heißen Amylacetatlösungen übt die Dauer des Erkaltenlassens einen bemerkenswerten Einfluß aus. Die mikroskopischen Vergrößerungen auf folgender Seite zeigen auf verschiedene Art gewonnene Produkte. Gegenüber der durch Abbildung 10 wiedergegebenen durch einfaches Erkaltenlassen gewonnenen Abscheidung zeigt das Bild 11 erheblich größere Aggregate, wie sie durch sehr langsames Senken der Temperatur erhalten wurden. Bild 12 zeigt dieselben Partikel in gleicher Vergrößerung unter dem Polarisationsmikroskop. Die Größe der Aggregate erreichte maximal den Wert von 0,015 mm. Die Doppelbrechung konnte nur an den lösungsmittelfeuchten Abscheidungen beobachtet werden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem an anderen kristallisierten Cellulosederivaten Beobachteten.

Aus den Darstellungsbedingungen und den Ergebnissen der Viskositätsmessung muß auf eine weitgehende Depolymerisation

33) Hess und Pichlmayr, A. 450, 29 (1926). 455, 205 (1927).
34) Frank und Mendrzyk, B. 63, 875 (1930). Mendrzyk, Diss., Berlin 1930.

der vorliegenden Produkte geschlossen werden. Für diese Annahme spricht auch das Verhalten der Substanzen beim Erhitzen, sie zeigen im Gegensatz zu den weniger depolymerisierten Celluloseprodukten ausgeprägtere Verflüssigungserscheinungen, die dem Schmelzverhalten niedrig molekularer kristallisierbarer organischer Substanzen in höherem Maße angenähert sind. Das Kristallisationsvermögen wäre bei diesen Produkten daher nicht überraschend

Die röntgenographische Untersuchung der lösungsmittelfeuchten Substanz lieferte jedoch nur das Röntgenogramm des Lösungsmittels. Damit steht der definitive Beweis für den kristallinen Charakter der beschriebenen Produkte noch aus.

### Mechanische Eigenschaften der Benzyläther.

Zur Feststellung ihrer mechanischen Eigenschaften wurden die gewonnenen Benzyläther zu Filmen und Fäden verarbeitet. Damit sollte gleichzeitig der Frage ihrer technischen Verwendbarkeit nähergetreten werden. Insbesondere interessierte die Möglichkeit, die Benzylcellulose zur Gewinnung künstlicher Fäden heranzuziehen. Die bisher bekannten Kunstseiden sind, wenngleich ihre Herstellung schon einen hohen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, immer noch mit gewissen in der Natur ihres Materiales beruhenden Mängeln behaftet.

Die nach dem Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniak-Verfahren hergestellten Produkte, die regenerierte Cellulose darstellen, besitzen den Nachteil geringer Naßfestigkeit[35]). Günstiger verhält sich in dieser Beziehung die Acetatseide, deren leichte Verseifbarkeit aber nachteilig ist; zudem ist ihre Gewinnung nicht einfach. Demgegenüber sind die Celluloseäther verhältnismäßig leicht zugängliche Stoffe von hoher Verseifungsbeständigkeit.

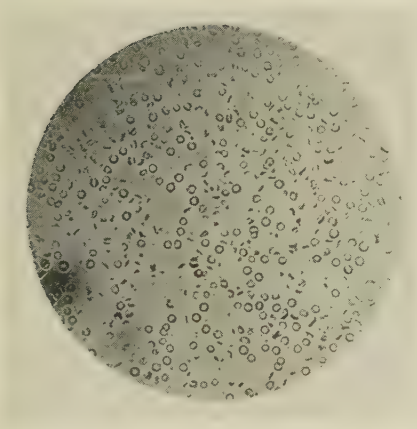
Es sind auch schon Versuche unternommen worden, Methyl- und Aethylcellulose zu Kunstfäden zu verarbeiten[36]), ohne daß jedoch bisher ein wesentlicher Erfolg erzielt werden konnte. Die Ursache dürfte z. T. in der auch diesen Cellulosederivaten anhaftenden, eine mangelnde Naßfestigkeit bedingenden Hydrophilie liegen.

Der Benzylcellulose fehlt auch diese unerwünschte Eigenschaft und sie beansprucht, wenigstens von diesem Gesichtspunkt aus, hinsichtlich ihrer Verwendung zur Gewinnung künstlicher

35) Vergl. W. Weltzien, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseide, Leipzig 1930, S. 116.

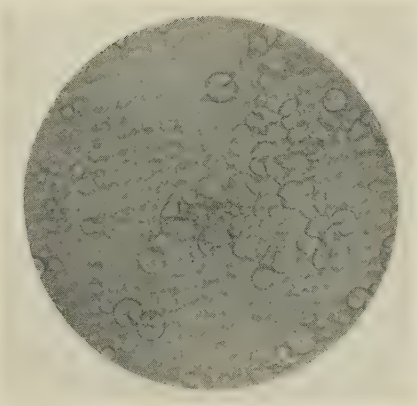
36) ibidem S. 270.

Figur 10



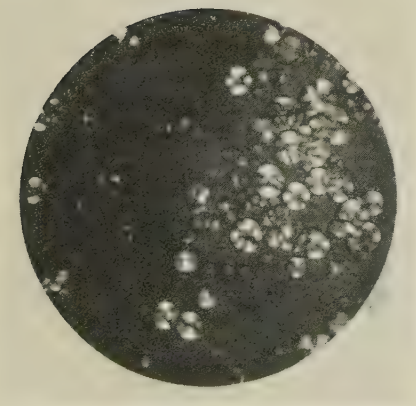
**Kristallartige Benzylcellulose**
180 f. Vergrößerung

Figur 11



**Unter besonderen Bedingungen erzielte kristallartige Benzylcellulose**
215 f. Vergrößerung

Figur 12



**Kristallartige Benzylcellulose in polarisiertem Licht**
215 f. Vergrößerung

Fäden ein besonderes Interesse. Es wurde deshalb auf Gewinnung und Untersuchung der Kunstfäden aus Benzylcellulose größeres Gewicht gelegt als auf die Herstellung und Prüfung von Filmen. Das Filmbildungsvermögen diente nur zur ungefähren qualitativen Prüfung des Materials, die genauere Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Dehnung, erfolgte allein an den gewonnenen Fäden.

Die Ergebnisse der als Vorprüfung ausgeführten Filmgießversuche sind in den Darstellungstabellen (siehe Tab. 2—6) der einzelnen Versuchsreihen aufgeführt. Sie geben ein allgemeines Bild von den sich mit steigendem Aetherifizierungsgrad an den Benzylcellulosen vollziehenden Veränderungen der mechanischen Eigenschaften. Gutes Filmbildungsvermögen kommt hiernach nur den Produkten bis zu einem wenig oberhalb der Di-Stufe liegenden Aetherifizierungsgrad zu. Die Produkte höheren Benzylgehaltes werden bei abnehmender Festigkeit immer spröder, eine Eigenschaft, die mit dem schon gezeigten Wiederanstieg des Erweichungspunktes parallel läuft.

Bei der Ausführung der Spinnversuche ergab sich die Schwierigkeit, ein passendes Lösungsmittel zu finden. Lediglich die Anwendung der schon als besonders wirksam erkannten Lösungsmittelgemische vermochte zum Ziele zu führen. Systematische Versuche, die mit dem von vornherein als besonders geeignet erscheinenden 1,5-Aether durchgeführt wurden, ergaben als brauchbarste Kombination das Gemisch Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton (1 : 1 · 1). Das ebenfalls als Lösungsmittel geeignete Gemisch Benzol-Aethanol konnte infolge der maximal nur bis 100° heizbaren Spinnapparatur nur unter erheblichen Schwierigkeiten angewandt werden.

Mit dem Lösungsmittelgemisch Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton wurden mit den verschiedenen Benzyläthern Spinnversuche angestellt. In Uebereinstimmung mit den Filmgießversuchen ergab sich, daß die oberhalb der Di-Stufe verätherten Substanzen überhaupt nicht zur Fadenbildung gebracht werden konnten. Innerhalb des Bereiches verspinnbarer Verätherungsgrade, der die vier Produkte mit den Kohlenstoffgehalten 67,3% C, 68,3% C, 69,7% C und 70% C umfaßte, nahm die spinntechnische Eignung mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, sodaß das brauchbarste Produkt in dem Aether von 67,3% C vorlag. Dieser wie auch die beiden nächst höheren Aether waren glatt verspinnbar, nur die maximal anwendbare Spinngeschwindigkeit verminderte

sich mit dem Steigen des Benzylierungsgrades; dagegen kam es bei dem Di-Aether (70% C) schon zu häufigen Fadenbrüchen.

Diese Abnahme der spinntechnischen Brauchbarkeit hängt vermutlich nicht allein mit der geringeren Festigkeit der höheren Aether zusammen, sie folgt auch daraus, daß bei der Temperatur des Spinnvorganges die um die Di-Stufe liegenden Produkte schon bedeutende Plastizität erlangen. Schlechtere Spinnergebnisse lieferten, wie auch nicht anders erwartet, die niederen Aetherifizierungsgrade der nach den zuerst angewandten Darstellungsverfahren ohne Wasserentziehung oder mit getrockneter Alkalicellulose gewonnenen Benzylcellulosen.

Erwähnenswert sind die bedeutenden Konzentrationsunterschiede, die die Spinnlösungen infolge der ungleichen Viskosität der Produkte besaßen. Der Spinnprozeß verlangt eine Lösung von bestimmter sehr hoher Viskosität. Zur Erzielung dieses Lösungszustandes mußten die vier Präparate, in der Reihenfolge ihres steigenden Benzylgehaltes, in den Konzentrationen von 18, 20, 25 und 30 Vol.-Prozent angewandt werden

Die erhaltenen Fäden wurden am Schopperapparat in üblicher Weise geprüft. Zur Untersuchung kamen einerseits die mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen aus dem 1,5-Aether gewonnenen Fäden, andererseits die aus dem Lösungsmittelgemisch Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton versponnenen vier Aether steigenden Benzylgehaltes.

Je nach dem angewandten Lösungsmittel war die Festigkeit des 1,5-Aethers verschieden, sie schwankte zwischen 90 und 120 g pro 100 Deniers. Der größeren Festigkeit entsprach stets eine geringere Dehnung. Da bei maximal einstellbarer Geschwindigkeit gesponnen wurde, dürften demnach die aus den spinntechnisch geeigneteren Lösungsmitteln ersponnenen Fäden höhere Verstreckung aufweisen.

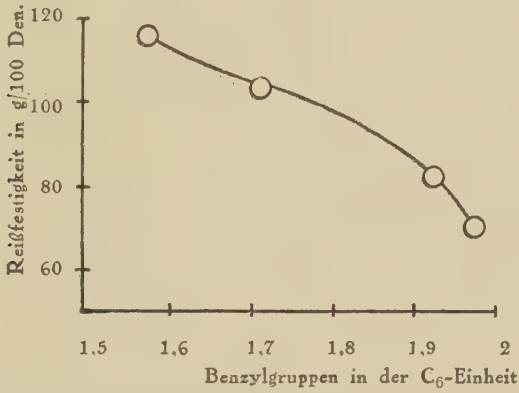
Der Vergleich der aus demselben Lösungsmittel versponnenen verschiedenen Benzyläther ergab, wie Figur 13 zeigt, ein erhebliches Sinken der Festigkeit mit steigendem Benzylierungsgrad. Der 1,5-Aether ist dem 2-Aether an Festigkeit um rund 75% überlegen, die dazwischen liegenden Aetherifizierungsgrade weisen entsprechende Unterschiede auf.

Die höhere Festigkeit der niederen Aether wird verschiedene Ursachen haben. Einmal sind für diese Aether auf Grund der milderen Darstellungsbedingungen geringere Depolymerisationsgrade anzunehmen. Wesentliche Bedeutung kommt aber sicher auch dem konstitutiven Einfluß zu.

Für die Festigkeitseigenschaften von Celluloseprodukten dürften in hohem Maße die Restaffinitätskräfte der Hydroxylgruppen verantwortlich sein[37]), sodaß mit deren zunehmender Substitution durch mehr oder weniger gesättigte Reste, d. h. mit steigendem Benzylierungsgrad, eine Festigkeitsabnahme erklärlich wird, wie sie hier beobachtet wird.

Figur 13

Benzylierungsgrad und Festigkeit.




Auch die Dehnungsmessungen lassen diesen konstitutiven Einfluß der Benzylgruppeneinführung erkennen. Die Dehnungseigenschaften der verschiedenen Aether sind durch die erhaltenen Werte der Bruchdehnung schlecht gekennzeichnet. Einwandfrei wiedergegeben werden die Dehnungsverhältnisse nur durch die Dehnungskurven, wie sie die graphische Aufzeichnung des Dehnungsvorganges am arbeitenden Schopperapparat ergibt.

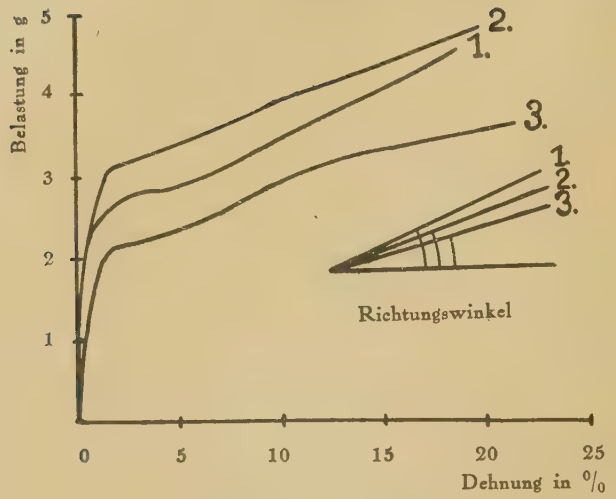
Das Diagramm (Figur 14) zeigt den Dehnungsvorgang an den Fäden aus den drei Benzyläthern mit den Kohlenstoffgehalten 67,3% C (Kurve 1), 68,3% C (Kurve 2) und 69,7% C (Kurve 3). Sämtliche Kurven zeigen den steil ansteigenden Abschnitt der elastischen reversiblen Dehnung, der am Wendepunkt in das irreversible plastische Gebiet übergeht. Mit steigendem Benzylgehalt sinkt der Wendepunkt*), der Uebergang in das plastische Gebiet erfolgt bei geringerer Belastung. Die hierin zum Ausdruck kommende Zunahme der Plastizität äußert sich auch in dem weiteren Verlauf der Kurvenabschnitte der plastischen Dehnung.

---

37) Vergl. Meyer und Mark, B. 61, 608/609 (1928).

*) Dieses Verhalten kann nur an Fäden gleichen Titers hervortreten; andernfalls (Kurve 2) führt erst Umrechnung zum Vergleichswert.

Figur 14
Dehnungskurven




Fadentiter 1. 4,6 Den.
2. 5,3 Den.
3. 4,4 Den.

Die Richtungswinkel dieser Kurvenabschnitte verhalten sich dem Verätherungsgrad der Produkte umgekehrt proportional. Dies besagt, daß plastische Dehnung um einen gleichen Betrag für die verschiedenen Verätherungsgrade verschieden großer Kraft bedarf, die Plastizität wächst mit einem der Di-Stufe zustrebenden Benzylierungsgrad. Festigkeit, Dehnung sowie das Erweichungsverhalten der Benzyläther lassen demnach im allgemeinen dem durch verschiedenen Verätherungsgrad bedingten konstitutiven Einfluß gegenüber den Wirkungen der Depolymerisation größere Bedeutung zukommen.

## B. Chemisches Verhalten der Benzylcellulose.

### Beständigkeit gegen abbauende Agentien.

Das chemische Verhalten der Benzylcellulose läßt gegenüber oxydierenden und hydrolysierenden Agentien eine besondere Resistenz erkennen; teilweise dürfte diese auf die Hydrophobie der Benzylcellulose zurückzuführen sein.

Von den anorganischen Säuren ist konzentrierte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne wesentlichen Einfluß. Erst

nach mehreren Tagen läßt hiermit behandelte Benzylcellulose eine Schädigung erkennen, die sich in der leichteren Zerreibbarkeit der äußerlich unveränderten Substanz zeigt. Konzentrierte Schwefelsäure hingegen zersetzt unter Braun- bis Schwarzfärbung die Benzylcellulose allmählich völlig. Das langsame Fortschreiten dieser Reaktion beruht auf dem Mangel jeden Quellungsvermögens der Schwefelsäure für die Benzylcellulose. Demzufolge kann die Reaktion nur von der Oberfläche her fortschreiten. Konzentrierte Salpetersäure löst Benzylcellulose rasch und klar auf; aus der mit längerer Einwirkungszeit abnehmenden Viskosität solcher Lösungen ist auf hydrolytischen Abbau zu schließen. Das Auftreten eines Geruches von Benzaldehyd läßt erkennen, daß eine vielleicht durch in der Salpetersäure enthaltene Stickoxyde katalysierte oxydative Spaltung der Aetherbindung nebenher läuft.

## Einführbarkeit von Nitro- und Aminogruppen.

Neben dem Verhalten der Benzylcellulose gegen oxydierende und hydrolysierende Agentien wurde die Einführbarkeit von Substituenten in den Benzolkern einer näheren Prüfung unterzogen. Halogenierte und sulfonierte Benzyläther sind schon durch Umsetzung von Alkalicellulose mit den entsprechend substituierten Benzylchloriden erhalten worden[38-39]).

Die nachfolgend beschriebenen Versuche hatten die Darstellung des Nitrobenzyläthers zum Ziel. Der Nitrobenzyläther der Cellulose beansprucht wegen seiner Ueberführbarkeit in die Aminoverbindung besonderes Interesse.

Es ist schon auf die verschiedenste Weise versucht worden, aminostickstoffhaltige Celluloseprodukte zu gewinnen. Derartige Aminocellulosen lassen in wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht wertvolle Eigenschaften erwarten. Die Einführung der basischen Aminogruppen kann die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Festigkeit, Färbbarkeit, Kristallisationsvermögen etc. in ausgeprägter Weise verändern.

Zu einem befriedigenden Ergebnis, wie es nur die schonende Gewinnung eines Produktes mit einer auf die $C_6$-Einheit berechnet nicht zu geringen Stickstoffmenge darstellen kann, sind diese Versuche bisher nicht gelangt.

Briggs, der zuerst in dieser Richtung Untersuchungen anstellte, nitrierte den Monobenzoylester der Cellulose mittels eines Gemisches von Salpeter- und Schwefelsäure und reduzierte das

38) H. Niethammer, Cellulosechemie 10, 201 (1929).
39) G. Payras, Cellulosechemie 11, 156 (1930).

von ihm erhaltene Nitroprodukt mittels Ammonsulfid-Lösung zur Aminoverbindung[40]). Dem erhaltenen, unlöslichen, diazotier- und kuppelbaren Produkt schrieb Briggs die Zusammensetzung einer Mono-Aminobenzoylcellulose zu.

Wie aus den weiter unten mitgeteilten Versuchen zur Gewinnung von Aminobenzyläthern der Cellulose hervorgeht, ist eine sichere Analyse derartiger Produkte nur durch Verfahren gewährleistet, die eine Bestimmung der Aminogruppe vornehmen. Das Fehlen besonderer analytischer Angaben in der Arbeit von Briggs macht es zweifelhaft, ob die von diesem Forscher angegebene Zusammensetzung des Aminokörpers sich auf einwandfreie Analysen stützt. Die Darstellungsverhältnisse lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß die beschriebene Ueberführung von Benzoylcellulose in Aminobenzoylcellulose zu einem anderen als dem von Briggs angegebenen Ergebnis führt.

Während das Resultat des Nitrierungsprozesses, die Bildung eines Cellulosenitrates-mononitrobenzoates, kürzlich durch eine eingehende Untersuchung von J. Kondo[41]) bestätigt wurde, hat die Bildung der Aminoverbindung noch keine Nachprüfung erfahren. Gerade die beschriebene Methode der Reduktion läßt aber Komplikationen erwarten.

Es erscheint nicht sicher, daß die Einwirkung von Ammonsulfidlösung ohne verseifenden Einfluß auf die Estergruppen ist. Findet andererseits eine solche Verseifung in wesentlichem Betrage nicht statt, so macht die infolge der Benzoylgruppen des Produktes vorhandene Hydrophobie das gleichmäßige Eindringen des Reduktionsmittels und damit den vollständigen Ablauf des Reduktionsprozesses unwahrscheinlich. Die Aminobenzoylcellulose von Briggs bedarf daher noch der Bestätigung.

Von den weiteren Versuchen zur Gewinnung von basischen Stickstoff enthaltenden Cellulosederivaten seien die Umsetzung des Toluolsulfoesters der Cellulose mit Ammoniak oder Aminen[42]), die Einwirkung von Halogencyan auf Alkalicellulose[43]) und die Reaktion von Cellulose mit Isatosäureanhydrid[44]) erwähnt. In naher Beziehung zu den hier unternommenen Versuchen zur Gewinnung des Nitrobenzyläthers stehen die Versuche von J. Peacock und H. Niethammer.

40) Briggs, Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 255 (1913).
41) J. Kondo, C. 1930, II. 1214.
42) Karrer und Wehrli, Zeitschr. f. angew. Chemie 39, 1509 (1926).
43) D. R. P. 491972.
44) D. R. P. 433147.

Peacock versuchte die Gewinnung des Nitrobenzyläthers vermittels Einwirkung von Nitroleukotrop, der Anlagerungsverbindung von Nitrobenzylchlorid an Dimethylanilin, auf Cellulose in Gegenwart von Natriumkarbonat[45]). Niethammer verfolgte die Darstellung eines Dinitrophenyläthers der Cellulose aus Dinitrochlorbenzol und Alkalicellulose[46]). Beide erhielten faserförmige unlösliche Celluloseprodukte, die nach dem Reduzieren diazotierbar und kuppelbar waren. Während die Angaben Peacocks jeder analytischen Bestimmung entbehren, hat Niethammer seine reduzierten Produkte näher untersucht. Er fand nach der N-Bestimmungsmethode von Kjeldahl Stickstoffgehalte von rund 1%, die Bestimmung des Aminostickstoffs nach Mehner ergab Werte von etwa 0,1% N.

Ein ähnliches Resultat ergaben im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche, Nitroleukotrop mit Alkalicellulose umzusetzen. Es wurden gelb gefärbte, unlösliche Cellulosefasern erhalten, die nach der Reduktion diazotierbar und kuppelbar waren. Ihr nach Kjeldahl bestimmter N-Gehalt von 1,5—2% ließ zunächst die Bildung eines Aminocelluloseäthers wahrscheinlich erscheinen. Jedoch ergab die Bestimmung des reaktionsfähigen Aminostickstoffs, der durch Diazotieren, Aufkochen und nochmalige Kjeldahl-Analyse als Differenz vom ursprünglichen N-Gehalt gefunden wurde, sehr kleine Werte von 0,1%. Weitere Untersuchungen zeigten, daß durch anhaltendes Extrahieren der Fasern unter aufeinander folgender Anwendung verschiedener Lösungsmittel der Gesamtstickstoffgehalt, die gelbe Färbung wie auch die Diazotier- und Kuppelbarkeit weitgehend vermindert werden konnten. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die Umsetzung von Alkalicellulose mit Nitroleukotrop zu unveränderter Cellulose führt. Bei dieser Umsetzung scheinen Nebenprodukte zu entstehen, die von Cellulose sehr fest adsorbiert werden und leicht die Bildung von Verbindungen vortäuschen können.

Auch bei den unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen Produkten von Niethammer und Peacock dürften solche Verhältnisse vorliegen. Die Entstehung amidierter Celluloseäther bei den bisher unternommenen Darstellungsversuchen kann also zum mindesten zweifelhaft erscheinen.

Die Nitrierung der Benzylcellulose schien dagegen eine Möglichkeit zu geben, in beliebigem Grade mit Nitro- oder Aminoarylen verätherte Cellulose zu gewinnen, umsomehr als bei der

45) Peacock, Soc. Dyers Col. 42, 53 (1926).
46) H. Niethammer, loco citato.

Reduktion im Gegensatz zu Nitrobenzoylcellulose eine Verseifung nicht zu befürchten war.

Als Nitriermittel kam ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure in Anwendung. Als Versuchsmaterial dienten drei Benzylcellulosen vom Aetherifizierungsgrad des 1-, 1,5- und 2-Aethers.

Infolge des heterogenen Reaktionsablaufes ließen sich homogene Endprodukte nur bei Anwendung von Nitrierbädern erreichen, die ein hinreichendes Quellungsvermögen für die Benzyläther besaßen. Systematische Versuche ergaben, daß jeder Benzyläther ausreichenden Quellungsgrad in einem anderen Nitriergemisch errreichte. Mit steigendem Benzylgehalt mußten Nitriergemische mit größerem Gehalt an Salpetersäure angewandt werden.

Die Endprodukte des Nitrierungsprozesses stellten völlig entquollene Substanzen dar. Isoliert und gereinigt ließen sie äußerlich, abgesehen von einem schwachen gelblichen Schimmer, kaum Unterschiede vom Augangsmaterial erkennen. So hatte z. B. der faserförmige Mono-Benzyläther seine Struktur im Verlauf der Nitrierung bewahrt. Beim Anzünden verbrannten die Produkte blitzschnell mit heller Flamme.

Die nähere Untersuchung der nitrierten Produkte lieferte ein überraschendes Ergebnis. Das Löslichkeitsverhalten zeigte eine weitgehende Uebereinstimmung mit dem vom Cellulosenitrat, ohne einen spezifischen Einfluß von Nitrobenzylgruppen erkennen zu lassen. Die mitHilfe wässerig-alkoholischer Natriumhydrosulfid-Lösung vorgenommene Reduktion lieferte gelbbraun gefärbte, im Falle der Mono-Benzylcellulose noch faserförmige Produkte, die allein in Natronlauge eine teilweise Löslichkeit aufwiesen.

Die reduzierten Produkte besaßen zwar einen Gesamtstickstoffgehalt von 1,5—3% N, die Aminogruppenbestimmung ergab jedoch nur 0,1—0,5% Aminostickstoff. Die Elementaranalyse brachte die Klärung dieser Verhältnisse, sie ergab C- und H-Werte, die denen reiner Cellulose weitgehend glichen. Eine zur Vervollständigung der Untersuchung angestellte Analyse der nitrierten Produkte lieferte die Werte fast reiner Di-Nitrocellulose.

Der Nitrierungsprozeß hatte also die Abspaltung fast der gesamten Benzylgruppen bewirkt und an ihre Stelle Nitratgruppen treten lassen. Dieser Vorgang war bei der Di-Benzylcellulose praktisch vollständig verlaufen, 1,5 und 1-Aether wiesen noch geringe Mengen von Benzylgruppen auf. Mit diesen Benzylgehalten standen die für den Aminostickstoff gefundenen Werte im Einklang. Der wesentlich größere Betrag an Gesamtstickstoff findet seine

Erklärung durch die Feststellung, daß die Reduktion der Nitroprodukte, wahrscheinlich infolge der hydrophoben Wirksamkeit der noch vorhandenen Benzylgruppen, nicht vollständig verläuft. Durch wiederholte Behandlung mit Natriumhydrosulfid-Lösung konnte der Gesamtstickstoffgehalt wesentlich vermindert werden.

Trotz des geringen Betrages vorhandenen Aminostickstoffes waren die Produkte nach dem Diazotieren sämtlich deutlich kuppelbar, es wurden mit β-Naphtol kräftige Rotfärbungen erhalten.

Aus der Nitriersäure konnten p-Nitrobenzylnitrat und p-Nitrobenzylalkohol isoliert werden. Da die Bildung des p-Nitrobenzylalkoholes sekundär durch Verseifung des p-Nitrobenzylnitrates zu erklären ist[47]), kann für den Gesamtablauf der Umsetzung folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4 + 3\,HNO_3 = R\text{-}O\text{-}NO_2 + NO_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NO_2 + 2\,H_2O$$

(R = Celluloserest)

Unter dem Einfluß der Nitriersäure wird die Aetherbindung aufgespalten, indem Salpetersäure sowohl an die Cellulose als auch an den Benzylrest gebunden wird[48]). Nebenher vollzieht sich die Nitrierung des aromatischen Kernes. In welcher Reihenfolge die einzelnen Umsetzungen vor sich gehen, ist schwer zu entscheiden. Der zur Nitrocellulose führende Umsetzungsprozeß erklärt die beobachtete allmähliche Abnahme der Quellung, Nitrocellulose ist bekanntlich in Nitriersäure nicht merklich quellbar.

Hatte die Durchführung vorbeschriebener Versuche das eigentliche Ziel, die Darstellung von Nitrobenzyläthern der Cellulose, nicht erreicht, so ist das erhaltene Ergebnis doch in anderer Hinsicht bemerkenswert. Die gefundene Reaktionsweise stellt die Ueberführung eines Celluloseäthers in einen Celluloseester dar. Sie kann verhältnismäßig schonend und bei Anwendung besonderer Maßnahmen, z. B. durch Wiederholung des Prozesses, sicher in allen Fällen völlig quantitativ duchgeführt werden. Durch Behandeln der Nitrate mit Natriumhydrosulfid-Lösung gelangt man leicht zur Cellulose zurück.

Da es bekanntlich für die Aether eines Verfahrens ermangelt, Cellulose zu regenerieren[49]), kann die gefundene Reaktionsweise eine Lücke in der Untersuchungsmethodik ausfüllen, zumal auch

47) Vergl. Staedel, A. 217, 212 (1883).
48) Vergl. J. van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 49, 492 (1930).
49) Siehe K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, Seite 430.

die anderen Celluloseäther gegenüber Nitriersäure ein ähnliches Verhalten zeigen dürften.

## C. Bemerkungen zur technischen Verwendbarkeit von Benzylcellulose.

Die Ergebnisse der vorerwähnten Untersuchungen gestatten einige Aussagen über die technische Verwendbarkeit der Benzyläther. Wesentlich oberhalb der Di-Stufe verätherte Produkte scheiden infolge ihrer weitergehenden Depolymerisation für technische Zwecke völlig aus. Das auf glatte Weise gewinnbare niedrigst verätherte, völlig lösliche Produkt, der Di-Benzyläther, steht im Mittelpunkt des Interesses.

Er besitzt mittelmäßige Festigkeit und bedeutende Plastizität. Die niedrige Lage seines Erweichungspunktes, — er geht bei Temperaturen um 100° schon in einen Zustand leichter Deformierbarkeit über, — ist ausschlaggebend für den Bereich seiner Verwendbarkeit. Das Verhalten beim Erhitzen und die auch ohne Weichmachungsmittel genügend zähe Beschaffenheit dieser Benzylierungsstufe läßt ihre Verwendung zu Formstücken aller Art nach einem der hierfür bekannt gewordenen Herstellungsverfahren aussichtsreich erscheinen.

Daneben dürfte auch die Brauchbarkeit des Di-Benzyläthers zur Herstellung völlig wasserdichter und wenig feuergefährlicher Filme und Ueberzüge ohne weiteres gegeben sein. Seine chemische Konstitution läßt außerdem eine besondere Eignung zur Verwendung als elektrischen Isolierstoff erwarten.

Für die Brauchbarkeit zur Kunstfädenherstellung ist die bei Temperaturen um 100° auftretende Erweichung ein sehr hinderliches Moment. Dies gilt nicht allein in bezug auf die dadurch beim Spinnprozeß auftretenden Schwierigkeiten, auch bei der praktischen Verwendung aus solchem Material bestehender Fäden müssen sich Mängel zeigen.

Durch die Erweichungserscheinungen wird die Waschfestigkeit in heissen Waschlaugen stark beeinträchtigt. Die Bügelechtheit, die eine mechanische Beständigkeit bei noch höheren Temperaturen verlangt, ist völlig in Frage gestellt. Im Verein mit den mäßigen Festigkeitseigenschaften des Di-Benzyläthers lassen diese Umstände ihn zur Gewinnung von Kunstfäden ungeeignet erscheinen.

Unter die Di-Stufe sinkender Aetherifizierungsgrad verändert die Eigenschaften der Benzyläther in einer für die Kunstfäden-

gewinnung günstigen Richtung. Der teilweise lösliche 1,5-Aether ist infolge seines höheren, ungefähr dem Cellit des Handels gleichkommenden Erweichungspunktes ein Material, für das die oben angegebenen Bedenken bezüglich Waschfestigkeit und Bügelechtheit nicht vorhanden sind. Seine Festigkeit und Dehnung kommt der eines normalen Acetates nahe In der folgenden Tabelle sind die Fadeneigenschaften einer Kunstseide aus 1,5-Benzylcellulose und einer im Handel befindlichen Acetatseide gegenüber gestellt.

| | Benzylätherseide | Acetatseide |
|---|---|---|
| Titer | 5,1 Deniers | 4,1 Deniers |
| Reißfestigkeit | 121 g / 100 Deniers | 130 g / 100 Deniers |
| Bruchdehnung | 24% | 26% |
| Sinterungspunkt | ca 200° | ca. 220° |

Die Brauchbarkeit des 1,5-Benzyläthers für die Kunstseidengewinnung scheint hiernach nicht außer Diskussion zu stehen. Mit seiner Anwendung wäre ein Fadenmaterial gegeben, dem hinsichtlich Naßfestigkeit und chemischer Beständigkeit eine Sonderstellung zukäme. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kommt aber die technische Verwendung des 1,5-Benzyläthers infolge seiner ungünstigen Darstellungsbedingungen vorläufig nicht in Frage. Es ist bislang nicht möglich, diese Benzylierungsstufe mit befriedigender Löslichkeit zu gewinnen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

# I. Gewinnung von Benzylcellulose.

## Ausgangsstoffe.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Benzylcellulose diente Baumwollcellulose, die in Form gereinigter, schwach gebleichter Linters in lufttrockenem Zustande in Anwendung gebracht wurde. Für die Beurteilung der Benzylierungsausbeuten war es notwendig, neben dem Feuchtigkeitsgehalt der Cellulose ihren Gehalt an alkalilöslichen Anteilen zu bestimmen. Diese werden der Cellulose bei der Ueberführung in Alkalicellulose größtenteils durch das Abpressen der überschüssigen Lauge entzogen. Als Bestimmungsmethode diente die von der Abteilung für Cellulosechemie der amerikanischen chemischen Gesellschaft ausgearbeitete Standardmethode[50]). Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden gemäß dem dort beschriebenen Verfahren etwa 3 g Substanz durch Erhitzen auf 105° auf konstantes Gewicht gebracht, Hierbei galten als maßgebend für die erreichte Konstanz die beiden ersten konstanten Gewichtszahlen, die nach mindestens 6-stündigem Erhitzen bei 1-stündigem Trocknungsintervall erhalten wurden.

Zur Bestimmung der α-Cellulose wurden annähernd 3 g Substanz mit 75 ccm karbonatfreier 17,5%-iger Natronlauge wie folgt behandelt. Zuerst wurde die gewogene Cellulosemenge mit 35 ccm der Natronlauge vorgequollen (5 Min.), darauf durch Kneten mit einem Glasstab homogenisiert (10 Min.). Dann wurden die restlichen 40 ccm der Natronlauge nacheinander in Portionen zu je 10 ccm hinzugefügt und das Ganze bis zum Erreichen einer Gesamtmercerisationszeit von 45 Minuten bedeckt stehen gelassen. Darauf wurde unter Umrühren mit 75 ccm Wasser verdünnt, durch einen gewogenen Porzellan-Goochtiegel filtriert und mit 750 ccm Wasser ausgewaschen. Anschließend wurden nach Abstellen der Saugvorrichtung auf das abgesaugte Produkt 40 ccm Essigsäure gebracht und nach 10 Minuten Einwirkungsdauer

50) Siehe Papierfabrikant 27. 678 (1929) Beilage.

ebenfalls abgesaugt. Zuletzt wurde mit Wasser völlig säurefrei gewaschen, in der beschriebenen Weise getrocknet und gewogen. Die gefundene Gewichtsdifferenz stellte die Summe von Luftfeuchtigkeit und alkalilöslicher Cellulose dar Die lufttrockene Cellulose enthielt:

| | |
|---|---|
| Wasser | 8,23% |
| resistente Cellulose | 85,57% |
| alkalilösl. Cellulose | 6,20% |

Zur Benzylierung wurde gereinigtes Benzylchlorid verwandt, zur Herstellung von Tauchlaugen, die stets frisch angesetzt wurden (gewichtsprozentig), gereinigtes Natriumhydroxyd*). Ueber andere gelegentlich angewandte Reagentien finden sich Angaben in den Beschreibungen der betreffenden Versuche.

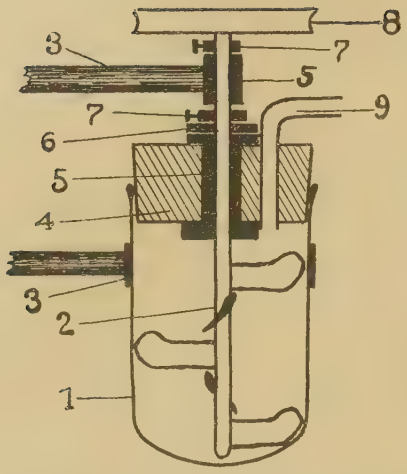
## Apparatur.

Von besonderem Einfluß auf den Gang der Benzylierungen war eine dauernde intensive Rührung der heterogenen Reaktionsgemische. Die Beschaffenheit der faserigen, zum Zusammenballen neigenden Alkalicellulose stellte an die Eigenschaften eines brauchbaren Rührwerkes spezielle Anforderungen.

Die Rührapparatur mußte unter Vermeiden toter Räume gleichmäßiges Bestreichen des ganzen Reaktionsraumes gewährleisten. Entsprechend dem starken Widerstand der Reaktionsmasse mußte einerseits eine günstige Form des Rührers, andererseits eine genügend starke Antriebskraft gewählt werden. Schließlich mußte ein für das Reaktionsmedium unangreifbares Material angewandt werden.

Diesen Bedingungen entsprach annähernd die durch Figur 15 wiedergegebene Apparatur. Sie besteht aus einem in einem cylindrischen Glasgefäß langsam umlaufenden Flügelrührer aus Nickel. Die Flügel sind pflugscharartig angebracht und schraubenförmig um die Achse angeordnet. Ein mit einem Schneckenwerk (Uebersetzungsverhältnis 50 : 1) verbundener Motor stellte die geeignete Antriebskraft dar. Das Rührgefäß wurde durch einen passenden Korkstopfen, der neben der Bohrung für die Rührerachse eine zweite für ein Gasentbindungsrohr aufwies, abgeschlossen. An das Gasentbindungsrohr konnte je nach den gewünschten Reaktionsbedingungen ein auf- oder absteigender Kühler angeschlossen werden.

*) Von der Firma Kahlbaum.




Figur 15

Rührapparatur.

1. Glasgefäß
2. Nickelrührer
3. Gefäßhalter
4. Korkverschluß
5. Lagerbuchsen für die Rührerachse
6. Dichtungsplatte
7. Stellringe
8. Antriebscheibe
9. Gasentbindungsrohr

## Darstellung und Analyse der Alkalicellulose.

Als erste Operation erfolgte bei allen mit Hilfe von Alkali durchgeführten Benzylierungen die Darstellung von Alkalicellulose. Frisch angesetzte Natronlaugen, deren Konzentration variiert wurde*), kamen auf in Pulverflaschen befindliche lufttrockene Linters zur Einwirkung (je 500 g Lauge auf je 40 g Linters). Unter mehrmaligem Durchkneten des Inhaltes wurden die Flaschen verschlossen 2—3 Tage aufbewahrt. Dann wurde das durchgequollene Material in ein Filtertuch eingewickelt und unter eine hydraulische Presse gebracht. Hier wurde der Laugenüberschuß unter stets gleichen Bedingungen, gleicher Preßfläche und gleichem Druck, entfernt. Das abgepreßte Produkt, ein zähe zusammenhängender trockener Kuchen, wurde unter Vermeiden längeren Luftzutrittes fein zerfasert.

Während die so gewonnene Alkalicellulose verschiedenen Natriumhydroxydgehaltes bei den mit feuchter Alkalicellulose arbeitenden Verfahren**) sofort mit Benzylchlorid umgesetzt wurde, mußte für die Versuche mit entwässerter Alkalicellulose noch eine nachträgliche Trocknung vollzogen werden. Dies geschah durch mehrstündiges Erhitzen der feuchten Alkalicellulose in einem Rundkolben, der durch ein Wasserbad auf 65° gehalten wurde, am Wasserstrahl-Vakuum.

*) Vergl. Seite 4—5.
**) Vergl. Tabellen 2, 4, 5, 6.

Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurden sämtliche Alkalicellulosen einer Analyse unterworfen. Bei den in feuchtem Zustande umgesetzten Alkalicellulosen genügte die Bestimmung des Alkaligehaltes. Hierzu wurde eine eingewogene Menge (ca. 1 g) in einem Erlenmeyerkolben mit rund 100 ccm Wasser aufgeschwemmt und mit $^1/_2$n-Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert. Zum Miterfassen des infolge unvermeidlichen Luftzutrittes in Karbonat übergegangenen Hydroxydes wurde die neutralisierte Lösung mehrmals bis zum völligen Ausbleiben einer dabei auftretenden Rotfärbung aufgekocht und weiter titriert[51]).

Die Analysenergebnisse zeigten, daß unter den angewandten Darstellungsbedingungen mit gleichen Tränklaugen Alkalicellulosen von gleichmäßiger Zusammensetzung erhalten werden. Da innerhalb sämtlicher Versuchsreihen die Tränklaugen in gleicher Weise variiert wurden, genügt für die Mitteilung der von Cellulose auf-

Tabelle 1.

## Darstellung und Analyse von Alkalicellulose*).

(je 40 g lufttrockene Linters = 36,7 g Cellulose mercerisiert mit je 500 g Lauge)

| Nr. | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | Analyse: Einwage | Analyse: verbrauchte $^1/_2$n-$H_2SO_4$ | Analyse: = NaOH | Gesamtes NaOH | molares Verhältnis (bezog. a.. trock. Cell) Cell.: NaOH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 15% | 130 g | 2,9976 g | 19,8 ccm | 0,3960 g | 17,17 g | 1 : 1,90 |
| 2. | 20% | 139 g | 1,7035 g | 14,2 ccm | 0,2840 g | 23,17 g | 1 : 2,56 |
| 3. | 25% | 155 g | 1,3474 g | 13,0 ccm | 0,2600 g | 29,91 g | 1 : 3,30 |
| 4. | 26,5% | 163 g | 0,8034 g | 8.6 ccm | 0,1720 g | 34,90 g | 1 : 3,85 |
| 5. | 28% | 168 g | 1,0456 g | 12,5 ccm | 0,2500 g | 40,17 g | 1 : 4,43 |
| 6. | 33% | 175 g | 1,5645 g | 20,6 ccm | 0,4120 g | 46,09 g | 1 : 5,09 |
| 7. | 40% | 186 g | 1,5937 g | 25,9 ccm | 0,5180 g | 60,45 g | 1 : 6,67 |
| 8. | 50% | 199 g | 1,8544 g | 38,2 ccm | 0,7340 g | 81,99 g | 1 : 9,05 |

51) Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 1922, S. 477.

*) Alkalicellulosen aus der Versuchsreihe: Benzylierung unter stetiger Wasserentziehung.

genommenen Alkalimengen die Wiedergabe der Analysen einer Versuchsreihe. Tabelle 1 zeigt die Analysenergebnisse der für die Benzylierungen unter Wasserentzug verwandten Alkalicellulosen.

Für die Untersuchung der entwässerten Alkalicellulose genügte die beschriebene einfache Bestimmungsmethode nicht Hier mußte zur Kontrolle des Trocknungsgrades auch der Wassergehalt der Alkalicellulosen bestimmt werden. Es wurde so verfahren, daß zunächst in der geschilderten Weise das Alkali gemessen wurde. Von der neutralen Titrationslösung wurde sodann Cellulose abfiltriert, erschöpfend ausgewaschen und in der bereits bei der Bestimmung des alkalilöslichen Anteiles beschriebenen Weise getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen Einwage und der Summe von Cellulose und Natriumhydroxyd ergab den Gehalt an Wasser. Dieser fällt infolge der miteingewogenen geringen Menge Kohlensäure, die von der Analyse nicht erfaßt wurde, in allen Fällen etwas zu hoch aus. Die Analysenergebnisse finden sich in der Tabelle 3a.

Gegenüber den feuchten Alkalicellulosen zeigen die mit gleicher Tränklauge gewonnenen entwässerten Alkalicellulosen für das Verhältnis Cellulose : Natriumhydroxyd in geringem Maße abweichende Werte. Dies beruht darauf, daß bei den feuchten Alkalicellulosen der Trockenwert der angewandten Cellulose eingesetzt wurde. Hierbei blieb die kleine Menge durch Natronlauge entfernter alkalilöslicher Cellulose unberücksichtigt.

## Umsetzung feuchter Alkalicellulose.

Die aus je 40 g lufttrockener Linters unter Variation der Laugenkonzentration dargestellten und analysierten Alkalicellulosen wurden mit Benzylchlorid in der beschriebenen Rührapparatur umgesetzt. Zur Erzielung guter Rührbarkeit war der Zusatz von je 500 g Benzylchlorid erforderlich Entsprechend der Variation der Tauchlaugenkonzentration innerhalb des Bereiches von 20—40% NaoH-Gehalt bewegen sich die in Anwendung gebrachten Mengen Alkali zwischen 2 und 7 Mol Natriumhydroxyd auf 1 Mol Cellulose. Tabelle 2 zeigt die Darstellungsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Die Versuche 2a, 2b und 2c dienten der Feststellung der günstigsten Temperaturbedingungen. Als brauchbar erwiesen sich dicht unter den Siedepunkten der Reaktionsmassen liegende Temperaturen. Sie machten die Anwendung eines Rückflußkühlers erforderlich, wie er schon bei der Beschreibung der Apparatur erwähnt wurde. Entsprechend den geringeren Dampfdrücken

Tabelle 2.

## Umsetzung feuchter Alkalicellulose.

(Alkalicellulose, hergestellt aus je 40 g lufttr. Linters = 36.7 g Cellulose unter Variation der Laugenkonzentration, umgesetzt mit je 500 g Benzylchlorid)

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose | | | Umsetzungsbedingungen | | Versuchsergebnisse | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | molares Verhältnis Cell. : NaOH | Temp. | Reaktionsdauer ca. | Ausbeute | Löslichkeit in % | C.-Gehalt des löslichen Anteils | Filmeigenschaften | Löslicher Anteil teilw. löslich in |
| 1 | 20% | 138 g | 1 : 2,6 | 112-15° | 3 Std. | 53,0 g | unlösl. | — | — | — |
| 2a | 25% | 158 g | 1 : 3,3 | 80° | 7 Std. | 39,0 g | fast unveränderte Cellulose | | | |
| b | 25% | 157 g | 1 : 3,3 | 100° | 8 Std. | 55,0 g | 33% | — | sehr fest und elast. | — |
| c | 25% | 157 g | 1 : 3,3 | 115-18° | 3½ Std. | 55,7 g | 35% | 67,10% | „ | — |
| 3 | 28% | 166 g | 1 : 4,4 | 115-20° | 3½ Std. | 56,5 g | 51% | 68,01% | „ | 1. Benzol 2. Aceton |
| 4 | 33% | 172 g | 1 : 5,1 | 118-22° | 4 Std. | 60,3 g | 88% | 70,24% | zieml. fest | 1. Aceton 2. Essigs. |
| 5 | 40% | 188 g | 1 : 6,7 | 122-27° | 5 Std. | 66,5 g | 98% | 70,63% | mäßig fest | Tetrachlorkohlenstoff |

konzentrierter Alkalilaugen konnten die Alkalicellulosen stärkeren Alkaligehaltes bei etwas höheren Temperaturen umgesetzt werden. Völlige Temperaturkonstanz war bei den Versuchen schwierig zu erreichen; immerhin ließen sich bei sorgfältiger Beobachtung Temperaturschwankungen über den angegebenen Bereich von 3—5° vermeiden.

Während die bei niedrigeren Temperaturen unternommenen Versuche überhaupt nicht (2a) oder nur schwierig (2b) in Gang zu bringen waren, (was im Hinblick auf die bei beginnender Auflösung erst befriedigend werdende Rührbarkeit nachteilig war) kam in den bei höheren Temperaturen ausgeführten Versuchen (1, 2c, 3, 4 und 5) die Reaktionsmasse verhältnismäßig rasch in den Zustand guter Beweglichkeit. Durchschnittlich begann hier im Laufe einer Stunde der Eintritt der Benzylierung an starker Quellung der Fasern sichtbar zu werden. Im weiteren Verlauf verwischten sich die Phasengrenzen zwischen Alkalicellulose und Benzylchlorid allmählich. Bei Anwesenheit genügender Alkalimengen entstand ein weißer gut beweglicher Brei, der zunächst noch zahlreiche Faserbruchstücke enthielt, aber mit fortschreitender Reaktion zunehmend homogener wurde.

Im mittleren Stadium des Reaktionsablaufes begann die Abscheidung von wässeriger Phase sich bemerkbar zu machen, die zusammenhängende Schichten unter und über dem Cellulosebrei bildete und sich stetig vermehrte. Sie enthielt neben Natriumhydroxyd reichliche Mengen Natriumchlorid, Da das in der wässerigen Phase enthaltene Alkali schwer anzugreifen war, konnte die Reaktion nur schwierig bis zum vollständigen Verbrauch von Alkali geführt werden. Es blieben zuletzt immer noch kleine Reste von Natriumhydroxyd, die sich bei weiterem Erhitzen kaum verminderten. Diese Mengen konnten keinen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsergebnis mehr ausüben. Daher wurden die Umsetzungen immer abgebrochen, wenn die Prüfung der in der Reaktionsmasse noch enthaltenen Alkalimengen, die titrimetrisch an entnommenen Proben erfolgte, den Eintritt dieses Reaktionsstadiums ergab. Die Reaktionsdauer stieg in den verschiedenen Versuchen mit der Menge umzusetzenden Alkalis.

Die erkalteten Umsetzungsgemische zeigten je nach der angewandten Alkalimenge verschiedenartiges Aussehen. Bei den mit geringem Alkaliaufwand durchgeführten Reaktionen war der Endzustand nicht wesentlich über eine starke Quellung der Cellulosefasern hinaus gediehen. So zeigte Versuch 1 stark gequollene Fasern, die Versuche 2b, 2c ergaben steife Gallerten, größtenteils

lagen auch hier noch deutlich erkennbare Fasern vor. Die Endprodukte der mit höherem Alkaliaufwand unternommenen Versuche 3—5 bildeten fließende weiße Pasten.

Die Isolierung der Benzylcellulose erfolgte durch Einbringen der Reaktionsmassen in überschüssiges Methanol. Hierin kam bei tüchtigem Zerkneten und Rühren die Benzylcellulose allmählich zur Entquellung. Sie wurde abfiltriert und durch Extrahieren im Soxlethapparat mittels Methanol völlig von anhaftenden organischen Produkten befreit. Zur Entfernung des noch enthaltenen Chlornatriums wurde mit heißem Wasser erschöpfend bis zu negativer Cl-Reaktion der Waschflüssigkeit ausgewaschen. Da Benzylcellulose stark hydrophob ist und das Behandeln mit Methanol infolge gewisser Quellungserscheinungen zum Zusammensintern des Materiales führte, erwies es sich als zweckmäßig, vor dem Auswaschen die Substanzen durch Mahlen (mittels einer Handmühle) in fein verteilte Form zu bringen. Das Trocknen der ausgewaschenen Substanzen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure beendete den Aufarbeitungsprozeß.

Zur Kennzeichnung der Produkte diente die quantitative Bestimmung ihrer Löslichkeit, ihres Aetherifizierungsgrades, wie die Prüfung ihres mechanischen Verhaltens an Hand von Filmgießversuchen. Die Ausführung dieser Messungen wird weiter unten beschrieben. Die in der letzten Spalte der Tabelle 2 angegebene Löslichkeit in speziellen Lösungsmitteln für bestimmte Aetherifizierungsgrade diente zur Kennzeichnung der Inhomogenität der Produkte*).

### Umsetzung entwässerter Alkalicellulose.

In der oben beschriebenen Weise aus je 40 g lufttrockener Linters gewonnene entwässerte Alkalicellulosen, deren Alkaligehalt durch Anwendung 25-, 33- und 40%-iger Tränklauge variiert wurde, kamen mit Benzylchlorid in der Rührapparatur zur Umsetzung. Die leichte Beweglichkeit des pulverigen trockenen Cellulosemateriales ermöglichte hierbei die Anwendung geringerer Mengen Benzylchlorid (350 g). Tabelle 3 zeigt die Einzelbedingungen der Darstellung.

Die ersten Versuche dienten der Feststellung günstiger Temperaturbedingungen. Als vorteilhaft erwies sich auch hier das Arbeiten bei höherer Temperatur (125°). In allen Fällen kam die Reaktion träge in Gang, Quellungs- und Auflösungsprozeß vollzogen sich zögernd. Die Reaktionsmasse ging allmählich in

*) Vergl. S. 29-30.

einen schwach durchsichtigen gelblichen Brei über, der je nach der angewandten Alkalimenge mehr oder weniger inhomogen, d. h. faserig war. Völlig quantitative Umsetzung des Alkalis war, wie sich an entnommenen Proben zeigte, nicht zu erreichen. Augenscheinlich enthielten besonders schwer angreifbare, vielleicht durch den Trocknungsprozeß verhornte Partikel der Alkalicellulose Natriumhydroxyd, das für Benzylchlorid schwer zugänglich war.

Zur Isolierung der Produkte konnte wegen der geringeren Mengen angewandten Benzylchlorides ein einfacherer Weg beschritten werden, das Endprodukt wurde sofort zum Extrahieren in einen Soxlethapparat gebracht. Hierbei machte die zähe breiige Beschaffenheit der Reaktionsmasse eine Maßnahme erforderlich, die schon häufiger in ähnlichen Fällen angewandt worden ist[52]). Die Endprodukte wurden mit soviel Chlornatrium verrieben, daß eine krümelige lockere Masse entstand, die bequem zu extrahieren war. Nach der Extraktion wurde wieder mit Wasser bis zu negativer Cl-Reaktion der Waschflüssigkeit ausgewaschen und anschließend getrocknet. Zur Bewertung der Produkte erfolgte die Prüfung ihrer Löslichkeit, ihres Filmbildungsvermögens sowie ihrer Inhomogenität an Hand der speziellen Lösungsmittel*).

Tabelle 3a.

## Zusammensetzung entwässerter Alkalicellulose.

(Je 40 g lufttr. Linters = 36,7 g Cell. mercerisiert, abgepreßt, entwässert und analysiert)

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose | | | Ergebnisse der Analysen Die gesamte Alkalicellulose enthielt: | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | entwässert | Cell. | NaOH | $H_2O + CO_2$ |
| 1 | 25% | 158 g | 74,3 g | 35,3 g | 30,5 g | 8,5 g |
| 2 | 33% | 176 g | 94,4 g | 35,1 g | 46,9 g | 12,4 g |
| 3 | 40% | 186 g | 112,0 g | 35,9 g | 61,5 g | 14,6 g |

52) Siehe z. B. E. P. 265491.
*) Vergl. S. 29—30.

Tabelle 3.

## Umsetzung entwässerter Alkalicellulose.

(Alkalicellulose, aus je 40 g lufttr. Linters = 36,7 g Cellulose unter Variation d. Laugenkonzentration hergestellt, getrocknet und mit je 350 g Benzylchlorid umgesetzt.)

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose *) | | | | Umsetzungsbedingungen | | Versuchsergebnisse | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | entwässert | molares Verhältnis Cell. : NaOH | Temp. | Reaktionsdauer ca. | Ausbeute | Löslichkeit in % | Filmeigenschaften | Löslicher Anteil teilw. löslich in |
| 1a | 25% | 158 g | 74,3 g | 1 : 3,5 | 75° | Nach 6 Std. abgebrochen | 37,8 g | fast unveränderte Cellulose | | |
| b | 25% | 155 g | 75,5 g | 1 : 3.5 | 100° | 15 Std. | 54,0 g | 28% | mäßig fest, elastisch | — |
| c | 25% | 156 g | 73,8 g | 1 : 3,5 | 125° | 4 Std. | 53,7 g | 26% | „ | — |
| 2 | 33% | 176 g | 94,4 g | 1 · 5,4 | 125° | 5 Std. | 58,6 g | 64% | wenig elastisch | 1. Essigs. 2. Benzol |
| 3 | 40% | 186 g | 112,0 g | 1 : 6,9 | 125° | 6½ Std. | 64,3 g | 90% | völlig spröde | 1. Essigs. 2. Tetrachlorkohlenstoff |

*) Vergl. Tab. 3a: Analyse entw. Alkalicellulose

## Modifizierte Umsetzung feuchter Alkalicellulose

*Benzylierung in Gegenwart von Chlornatrium*: Zur Durchführung von Benzylierungen in Gegenwart größerer Mengen von Chlornatrium wurden aus je 40 g lufttrockener Linters gewonnene feuchte Alkalicellulosen mit je 60 g Chlornatrium vermengt und mit Benzylchlorid in der Rührapparatur zur Umsetzung gebracht. Wie Tabelle 4 (Versuche 1—3) zeigt, stimmen die angestellten drei Versuche bis auf den Chlornatriumzusatz genau mit den in Tabelle 2 (Versuche 2c, 4 und 5) aufgeführten Versuchen überein. Auch die Isolierung und Prüfung der Produkte erfolgte in früher beschriebener Weise*).

In der Reaktionsweise solcher Alkalicellulosen traten keinerlei Abweichungen auf. Hinsichtlich der Eigenschaften so gewonnener Produkte ergaben jedoch vergleichende Viskositätsmessungen, daß diese Aether gegenüber den ohne Chlornatriumzusatz gewonnenen Produkten eine etwas geringere Viskosität aufwiesen. Zur Erfassung dieses Viskositätsunterschiedes wurden 2%-ige Lösungen der drei zu vergleichenden Aetherpaare in Benzol-Alkohol (10 : 2) hergestellt. Ihre Auslaufzeit aus einer Pipette wurde mittels Stoppuhr gemessen und ergab die in Tabelle 4a angegebenen Werte.

Tabelle 4a.

| Benzylierung mit Alkalicell. d. Laugenkonzentrat. | Auslaufzeit in Sekunden | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Tab. 2. Vers. | Sek. | Tab. 4. Vers. | Sek. |
| 25% | 2c | 79 | 1 | 63 |
| 33% | 4 | 61 | 2 | 57 |
| 40% | 5 | 54 | 3 | 49 |

*Benzylierung unter Verwendung luftfreier Cellulose:* Die Benzylierung mit Hilfe einer Alkalicellulose, zu deren Gewinnung von luftfrei gemachter Cellulose ausgegangen wurde, ließ sich auf folgende Weise ausführen. 40 g lufttrockene Linters wurden in einem Rundkolben mit einer zur Bedeckung genügenden Menge destillierten Wassers übergossen und zum Sieden des Wassers längere Zeit am Vakuum erhitzt. Die so luftfrei gemachten Fasern wurden scharf abgepreßt, zur Bestimmung des aufgenommenen

*) Vergl. S. 53.

Wassers gewogen und mit einer Lauge solchen Alkaligehaltes mercerisiert, daß beim Tränken durch das Hinzukommen des vorher der Cellulose einverleibten Wassers sich eine Konzentration von 33% NaOH einstellte. Der Versuch (Tabelle 4 Nr. 4), der in allen Bedingungen, auch denen der Aufarbeitung, dem Versuch 4 der Tabelle 2 entsprach, brachte keinerlei abweichende Ergebnisse.

*Benzylierung in Gegenwart von Toluol:* In üblicher Weise mit Hilfe 33%-iger Lauge gewonnene feuchte Alkalicellulose wurde mit einem Gemisch von 200 g Benzylchlorid und 400 g Toluol in der Rührapparatur umgesetzt (bei 100°). Die Reaktion kam ausserordentlich träge in Gang, das Reaktionsgemisch gelatinierte erst nach längerem Erhitzen und erreichte nicht den Zustand verhältnismäßig homogener Lösung, wie er bei Anwendung reinen Benzylchlorides unter sonst gleichen Bedingungen eintrat. Das Endprodukt bildete einen stark faserigen weißen Brei, aus dem Benzylcellulose in üblicher Weise isoliert wurde. Versuchsbedingungen und Eigenschaften gibt Tabelle 4, Versuch 5 wieder.

**Benzylierung unter stetiger Wasserentziehung.**

Die Durchführung von Benzylierungen unter stetiger Wasserentziehung erfolgte mit Hilfe feuchter Alkalicellulosen, bei deren Herstellung die Tränklaugenkonzentation im Bereich von 15 - 50% NaOH variiert wurde. Aus je 40 g Linters gewonnene Alkalicellulose wurde wieder mit je 500 g Benzylchlorid in der Rührapparatur zur Umsetzung gebracht. Zum Unterschied von der oben beschriebenen Methode der Umsetzung feuchter Alkalicellulose wurde hierbei an das Gasentbindungsrohr des Rührgefäßes ein absteigender Kühler angeschlossen, der in ein Meßglas mündete. Die Temperatur des Heizbades wurde so gewählt, daß die Reaktionsmassen schwach ins Sieden gerieten und allmähliches Abdestillieren eines Gemisches von Wasser und Benzylchlorid erfolgte. Entsprechend dem abnehmenden Dampfdruck konzentrierterer Laugen mußten bei Alkalicellulosen größeren Natriumhydroxydgehaltes etwas höhere Reaktionstemperaturen gewählt werden. Hierbei soll nicht unerwähnt bleiben, daß für die anzuwendenden Temperaturen auch die Raumverhältnisse der Apparatur, wie z. B. die Höhe der aus dem Heizbade herausragenden Gefäßwandung, die Höhe des Gasentbindungsrohres etc maßgeblich sind. Die Geschwindigkeit der Destillation wurde durch Beobachtung des vorgelegten Meßglases dauernd kontrolliert und so eingestellt, daß mit Beendigung des Umsetzungsprozesses 60—80% des vorhandenen Wassers übergegangen waren. Im Destillat standen Wasser und Benzylchlorid stets im Volumen-Verhältnis von genau

Tabelle 4.

## Modifizierte Umsetzung feuchter Alkalicellulose.

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose | | | Umsetzungsbedingungen | | Versuchsergebnisse | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | molares Verhältnis Cell. : NaOH | Temp. | Reaktionsdauer ca. | Ausbeute | Löslichkeit in % | Filmeigenschaften | |
| | **Umsetzung mit Natriumchlorid vermengter Alkalicellulose *).** | | | | | | | | |
| 1. | 25% | 155 g | 1 : 3,3 | 114-18° | 3½ Std. | 56,2 g | 37% | sehr fest | Vergl. Tab. 2 Versuch 2c |
| 2. | 33% | 175 g | 1 : 5,1 | 118-22° | 4 Std. | 61,4 g | 91% | zieml. fest | Vergl. Tab. 2 Versuch 4 |
| 3. | 40% | 184 g | 1 : 6,7 | 122-27° | 5 Std. | 66,0 g | 99% | mäßig fest | Vergl. Tab. 2 Versuch 5 |
| | **Benzylierung unter Anwendung luftfreier Cellulose** | | | | | | | | |
| 4. | 33% | 173 g | 1 : 5,1 | 117-20° | 4 Std. | 60,8 g | 86% | zieml. fest | Vergl. Tab. 2 Versuch 4 |
| | **Benzylierung in Gegenwart von Toluol als Verdünnungsmittel **)** | | | | | | | | |
| 5. | 33% | 175 g | 1 : 5,1 | 100° | 25 Std. | 55,6 g | 48% | mäßig fest | Vergl. Tab. 2 Versuch 4 |

*) Alkalicellulosen aus je 40 g Linters wurden v. d. Umsetzung je 60 g NaCl zugesetzt.

**) Es wurde ein Gemisch von 200 g Benzylchlorid und 400 g Toluol auf die Alkalicellulose zur Einwirkung gebracht.

2 : 1. Tabelle 5 gibt die Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse wieder.

Die Umsetzungen verliefen glatt und schnell. Bereits nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen wurde fast immer der Zustand starker Quellung erreicht, mit dem infolge beginnender Auflösung gute Rührbarkeit eintrat. Der gesamte Reaktionsablauf benötigte durchschnittlich nur vier Fünftel der Zeit, die die gewöhnliche Umsetzung beanspruchte. Der Auflösungsprozeß erfolgte gleichmäßig und ließ bei den Versuchen mit Laugenkonzentrationen ab 25% Natriumhydroxyd hochviskose Pasten entstehen, deren durchsichtiges gelbliches Aussehen auf der Abwesenheit emulgierter wässeriger Phase beruhte. In den Versuchen mit Laugenkonzentrationen unterhalb 25% Natriumhydroxyd reichte die angewandte Alkalimenge nicht zur Erzielung löslicher Produkte aus. Dementsprechend bildeten hier die Endprodukte stark gequollene faserige Massen. Wie durch Untersuchung entnommener Proben festgestellt wurde, erfolgte der Verbrauch des Alkalis stets gleichmäßig bis zu völliger Umsetzung.

Im Versuch 5a wurde geprüft, ob das zum Abtreiben des Wassers benutzte Benzylchlorid durch einen indifferenten Stoff ersetzt werden könnte, der die Durchführung der Benzylierung unter Wasserentzug bei etwas tieferer Temperatur gestattete. Als Zusatz diente Xylol, das bei 115—120° einen ebenso glatten Ablauf der Reaktion ermöglichte. Es gingen hierbei 65 ccm Wasser mit 80 ccm ziemlich reinen Xylols über.

Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte in der bereits beschriebenen Weise*). Zur Charakterisierung diente die Prüfung der Löslichkeit, des Aetherifizierungsgrades, des Filmbildungsvermögens sowie des Verhaltens gegen die speziellen Lösungsmittel**).

### Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen.

Zur Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen wurde das im einstufigen Verfahren unter Verwendung 50%-iger Lauge erhaltene Produkt, ein 2,5-Aether (Tabelle 5, Versuch 8), der stufenweisen Weiterbenzylierung unterzogen. Da eine Tränkung mit Natronlauge wegen der hydrophoben Eigenschaften des Benzyläthers nicht durchgeführt werden konnte, wurde dieser zunächst in der für die Reaktion benötigten Menge Benzylchlorid zu klarer Auflösung gebracht und dann erst Natronlauge zugesetzt. Diese Operationen wurden in der zur Reaktion benützten Rührapparatur vorgenommen. Als solche kam hier aus Gründen, die aus der

*) Vergl. S. 53.
**) Vergl. S. 66—67.

Tabelle 5

## Umsetzung feuchter Alkalicellulose unter Wasserentziehung.

{ Alkalicellulose, aus je 40 g lufttr. Linters = 36,7 g Cell. unter Variation der Laugenkonz. hergestellt und mit je 500 g Benzylchlorid umgesetzt }

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose | | | Umsetzungsbedingungen | | | Versuchsergebnisse | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | molares Verhältnis Cell. : NaOH | Temp. | Reaktionsdauer ca. | abdest. Wasser | Ausbeute | Löslichkeit in % | C-Gehalt d. löslich. Anteils | C-Gehalt d. unlösl. Anteils | Filmeigenschaften |
| 1 | 15% | 130 g | 1 : 1,9 | 110-15° | 2 Std. | 66 ccm | 51,6 g | unlöslich | | 59,88% | — |
| 2 | 20% | 139 g | 1 : 2.6 | 114-20° | 2½ Std. | 72 ccm | 55,6 g | 18% | 63,63% | 63,45% | sehr fest u. elastisch |
| 3 | 25% | 155 g | 1 : 3,3 | 120-24° | 2½ Std. | 74 ccm | 58,3 g | 64% | 67,31% | 64,63% | „ |
| 4 | 26,5% | 163 g | 1 : 3,8 | 120-25° | 3 Std. | 71 ccm | 60,4 g | 71% | 68,27% | 63.58% | „ |
| 5 | 28% | 168 g | 1 : 4,4 | 120-26° | 3 Std. | 65 ccm | 62,1 g | 85% | 69,66% | 60,25% | „ |
| 5a | (In Gegenwart von Xylol: 350 g Benzylclorid + 150 g Xylol). | | | | | | | | | | |
| | 28% | 165 g | 1 : 4,4 | 115-20° | 3½ Std. | 65 ccm | 62,5 g | 86% | — | — | „ |
| 6 | 33% | 175 g | 1 : 5,1 | 123-27° | 3½ Std. | 82 ccm | 64,2 g | 100% | 69,86% | — | zieml. fest |
| 7 | 40% | 186 g | 1 : 6,7 | 125-28° | 4 Std. | 81 ccm | 69,2 g | 100% | 70,96% | — | mäßig fest |
| 8 | 50% | 199 g | 1 : 9,0 | 127-32° | 4½ Std. | 75 ccm | 75,6 g | 100% | 72,35% | — | brüchig |

unten folgenden Beschreibung des Reaktionsablaufes ersichtlich werden, ein cylinderförmiges Glas (300 ccm) in Anwendung, in welchem eine schnellaufende Glasspirale das Reaktionsgemisch von unten nach oben bewegen konnte (siehe Figur 16). Nachdem durch langsames Eintropfen von 50%-iger Natronlauge in die klare Benzylcelluloselösung unter kräftigem Rühren eine gleichmäßige Emulsion des Alkalis erhalten worden war, wurde auf 125—130° erhitzt. Diese Temperatur lag noch etwas unter dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches. Jedoch konnte durch Offenlassen des Reaktionsgefässes ein genügend starkes Abströmen des Dampfgemisches Wasser-Benzylchlorid erzielt werden. Hierdurch war es möglich, die in diesem Falle stufenweiser Benzylierung besonders schädliche Einwirkung zu hoher Temperatur etwas zu vermindern.

Bei der Umsetzung trat in zunehmendem Maße das Bestreben der Komponenten Benzylchlorid und Natronlauge hervor, sich völlig zu entmischen. Durch die Anwendung des schnellaufenden nach oben wirkenden Rührers wurde es ermöglicht, eine zur glatten Durchführung der Reaktion hinreichende Vermischung der sich unten absetzenden Alkalilauge mit dem Benzylchlorid aufrecht zu erhalten. Die Reaktion verlief unter starker Abscheidung von festem Natriumchlorid in etwa 6 Stunden bis zum Verbrauch des Alkalis. Die Aufarbeitung des dünnflüssigen, mehrphasigen Endproduktes erfolgte wie üblich (vergl. S. 53). Tabelle 5a zeigt die Darstellungsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Die erste Stufe der Weiterbenzylierung brachte eine mäßige Erhöhung des Benzylgehaltes. Auch die erneute Wiederholung der Benzylierungsoperation führte nicht zu einem Produkt vom theoretischen Benzylgehalt des Triäthers. Mit der dritten Stufe kam die Benzylierung völlig zum Stillstand.

Die erhaltenen trockenen Produkte stellten weiße Pulver dar, deren Lösungen eine leichte Trübung aufwiesen. Diese rührte von Kieselsäure her, die durch die stark angreifende Wirkung der konzentrierten Alkalilauge aus dem Reaktionsgefäß gelöst worden war. Durch Umfällung wurden die Aether völlig rein erhalten und in üblicher Weise charakterisiert. Aus den sehr niedrig viskosen Lösungen entstanden beim Eindunsten spröde rissige Häute.

### Benzylierung in Gegenwart von Emulgatoren.

Vor der Durchführung der Benzylierungen wurden Reagensglasversuche zur Ermittlung der geeignetsten Emulgatoren unternommen. Diese mußten in den Natronlaugen der angewandten

Konzentrationen in der Hitze genügend löslich sein. Als besonders brauchbar erwies sich das Natriumsalz der Toluolsulfosäure, neben diesem wurde in einem Versuch auch die Verwendbarkeit des Nekals geprüft, eines Stoffes, der trotz seiner verhältnismäßig geringen Löslichkeit wegen seiner besonderen Wirksamkeit geeignet sein konnte[53]).

Figur 16.

Rührapparatur zur Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen

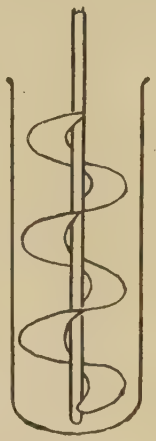


Tabelle 5a.

## Gewinnung der höchsten Benzylierungsstufen.

(Stufenweise Weiterbenzylierung des 2,5-Aethers (siehe Tabelle 5, Nr. 8)

| Nr. | Ausgangsmaterial | Benzylierungsmittel | | Umsetzungsbedingungen | | Ausbeute | C-Gehalt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Benzylchlorid | 50%ige Natronl. | Temp. | Reakt.-Dauer | | |
| 1 | 15 g 2,5-Aether (C-Geh.:72,35%) | 100 g | 60 g | 125-30° | 6 Std. | 16,2 g | 73,60% |
| 2 | 15 g d. nach 1 gewonn. Präp. | 100 g | 60 g | 125-30° | 6 Std. | 15,6 g | 73,84% |
| 3 | 15 g d. nach 2 gewonn. Präp. | 100 g | 60 g | 125-30° | 6 Std. | 14,7 g | 73,78% |

53) Vergl. Noll, Papierfabrikant 26, 318 (1928) Beilage.

Bei der Zugabe des Emulgators mußte danach getrachtet werden, ihn in möglichst fein verteilter Form der Alkalicellulose einzuverleiben. Der einfachste Weg, den Emulgator in den Tauchlaugen gelöst anzuwenden, war wegen der in der Kälte vorhandenen Unlöslichkeit nicht beschreitbar. Daher wurde so verfahren, daß die umzusetzende Cellulose, in jedem Fall wieder je 40 g lufttrockener Linters, mit wässerigen Lösungen der Emulgatoren eine genügende Zeit (etwa 1 Std.) vorgetränkt wurde. Dann wurde der Ueberschuß der Emulgatorlösung abgepreßt und das feuchte Produkt zur Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge gewogen Durch Variation der Konzentration der Emulgatorlösung konnte die Menge des angewandten Emulgators verschieden groß gewählt werden. Die so vorbehandelten Linters wurden mit Laugen mercerisiert, bei deren Zusammensetzung jedesmal die durch die Vorbehandlung der Cellulose einverleibte Wassermenge berücksichtigt worden war. Die in den mercerisierten Linters vorliegenden Alkalikonzentrationen glichen denen der früheren Versuche.

Bei der Umsetzung der feuchten, emulgatorhaltigen Alkalicellulosen mit Benzylchlorid wurden beide vorbeschriebenen Umsetzungsarten, sowohl die der einfachen Umsetzung als auch diejenige unter Wasserentziehung, angewandt. Während im ersten Falle Alkalicellulosen aus Tränklaugen zwischen 25 und 33% NaOH-Gehalt umgesetzt wurden, erwies sich bei den Umsetzungen unter Wasserentzug die Verwendung stärkerer als 28%-iger Lauge als unzweckmäßig.

Die ersten Versuche unter Wasserentziehung (Tabelle 6 Nr 5—8) dienten der Feststellung der günstigsten Emulgatormenge. Nachdem sich ein Zusatz von 20% des Gewichtes der umzusetzenden lufttrockenen Cellulose als brauchbar erwiesen hatte, dienten die weiteren Versuche (9—10) wieder der Untersuchung des Einflusses der angewandten Alkalimenge. Bei den zuletzt durchgeführten Versuchen ohne Wasserentziehung (Nr. 1—4) wurde lediglich der Alkaligehalt variiert.

Der Gang der Reaktion zeigte in allen Fällen, wo mit ca. 20% Emulgator gearbeitet wurde, deutliche Abweichungen. Die Produkte wurden eher gut rührbar; in den Versuchen unter Rückfluß machte sich die wässerige Phase kaum bemerkbar und auch der Alkaliverbrauch verlief hier ziemlich glatt bis zu völliger Umsetzung. Im übrigen glich der Reaktionsablauf immer dem der entsprechenden Versuche ohne Emulgator*). Die Reaktionsdauer war in allen Fällen etwas verkürzt.

*) Vergl. Tab. 2 und 5.

(Alkalicellulose, aus je 40 g lufttr. Linters = 36,7 g Cellulose unter Variation d. Laugenkonzentration hergestellt (Linters zunächst mit Emulgatorlös. getränkt, abgepr. u. dann mercerisiert), mit je 500 g Benzylchlorid umgesetzt)

| Nr. | Gewinnung von Alkalicellulose | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Linters vorbehandelt mit je 500 g | Menge von Cell. adsorbiert. Emulgatorlösung | Angewandte Emulagatormenge in g | Angewandte Emulagatormenge in %*) | Laugenkonzentration | abgepreßt auf | molares Verhältnis Cell. : NaOH |
| | | | | | **Einfache Umsetzung feuchter** | | |
| 1 | 10%ig. Lös. v. toluolsulfos. Na | 85 g | 8,5 | 21,2 | 25% | 160 g | 1 : 3,3 |
| 2 | » | 91 g | 9,1 | 22,7 | 28% | 173 g | 1 : 4,4 |
| 3 | » | 80 g | 8,0 | 20,0 | 30% | 175 g | 1 : 4,7 |
| 4 | » | 85 g | 8,5 | 21,2 | 33% | 182 g | 1 : 5,1 |
| | | | | | **Umsetzung feuchter emulgatorhaltiger** | | |
| 5 | 1%ig. Lös. v. toluolsulfos. Na | 92 g | 0,9 | 2,2 | 25% | 157 g | 1 : 3,3 |
| 6 | 3%ig. Lös. v. toluolsulfos. Na | 79 g | 2,4 | 6,0 | 25% | 160 g | 1 : 3,3 |
| 7 | 6%ig. Lös. v. Nekal**) | 55 g | 3,3 | 8,2 | 25% | 159 g | 1 : 3,3 |
| 8 | 10%ig. Lös. v. toluolsulfos. Na | 87 g | 8,7 | 21,8 | 25% | 161 g | 1 : 3,3 |
| 9 | » | 82 g | 8,2 | 20,5 | 26,5% | 168 g | 1 : 3,8 |
| 10 | » | 75 g | 7,5 | 18,8 | 28% | 172 g | 1 : 4,4 |

*) berechnet auf lufttr. Linters

**) Nekal = oktahydroanthracen mesosulfosaures Na.

## Gegenwart von Emulgatoren.

| Umsetzungsbedingungen | | | Versuchsergebnisse | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | Reakt.-Dauer ca. | abdest. Wasser | Ausbeute | Löslichk. in % | Filmeigenschaften | Bemerkungen |
| **emulgatorhaltiger Alkalicellulose** | | | | | | |
| 114-18° | 3 Std. | — | 55,5 g | 41% | sehr fest und elastisch | Vergl. Tab. 2, Versuch 2c |
| 116-20° | 3 Std. | — | 57,2 g | 54% | » | Vergl. Tab. 2, Versuch 3 |
| 116-21° | 3½ Std. | — | 58,3 g | 65% | » | — |
| 116-22° | 3½ Std. | — | 61,5 g | 91% | » | Vergl. Tab. 2, Versuch 4 |
| **Alkalicellulose unter Wasserentzug.** | | | | | | |
| 120-25° | 2½ Std. | 69 ccm | 57,8 g | 61% | » | Vergl. Tab. 5, Versuch 3 |
| 120-25° | 2½ Std. | 66 ccm | 58,0 g | 65% | » | » |
| 120-25° | 2½ Std. | 67 ccm | 57,3 g | 71% | » | » |
| 120-25° | 2 Std. | 72 ccm | 58,5 g | 75% | » | » |
| 120-25° | 2½ Std. | 70 ccm | 61,0 g | 77% | » | Vergl. Tab. 5, Versuch 4 |
| 120-25° | 2½ Std. | 66 ccm | 62,5 g | 87% | » | Vergl. Tab. 5, Vergl. Tab. 5 |

Die Aufarbeitung erfolgte wieder auf dem Wege der Einbringung der Reaktionsmassen in überschüssiges Methanol und der üblichen weiteren Behandlung (vergl. S. 53). Hierbei war die Leichtigkeit, mit der die Benzylcellulosen zur Entquellung kamen, wie auch die Schnelligkeit, mit der das Extrahieren und Auswaschen zum Ziele führte, bemerkenswert. Die Tabelle 6 zeigt neben den Darstellungsbedingungen die Versuchsergebnisse und die Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

## Methoden zur vergleichenden Bewertung verschiedenartiger Verfahrensprodukte.

Die in den einzelnen Darstellungstabellen unter „Versuchsergebnisse" vermerkten Eigenschaftsprüfungen dienten hauptsächlich dazu, auf schnelle Weise zu einer ungefähren Beurteilung der verschiedenartigen Verfahrensprodukte zu gelangen, um so einen Maßstab für den präparativen Wert der Darstellungsmethode zu erhalten.

*Löslichkeitsbestimmung:* Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte im Zusammenhang mit der für die weiteren Untersuchungen notwendigen Trennung der nur teilweise löslichen Produkte in löslichen und unlöslichen Anteil. Es wurden 3—5%-ige Lösungen der Aether in Benzol-Alkohol (80 : 20) hergestellt und mehrere Stunden zentrifugiert. Nachdem die klaren Benzylcelluloselösungen dekantiert waren, wurde der Bodensatz mit frischem Benzol-Alkoholgemisch aufgeschlemmt und bis zum Absetzen erneut zentrifugiert. Durch Einbringen der gesamten klaren Benzol-Alkohollösung in überschüssiges Methanol wurde Benzylcellulose abgeschieden, dann abfiltriert und getrocknet. Aus dem Betrage so erhaltenen löslichen Materiales ergab sich die prozentuale Löslichkeit des Aethers.

*Bestimmung des Benzylierungsgrades:* Die zur Bestimmung des Benzylierungsgrades vorgenommenen C- und H-Bestimmungen bereiteten keine Schwierigkeit. Sie wurden bei teilweise löslichen Produkten immer nach voraufgegangener Trennung entweder nur am löslichen oder an beiden Anteilen vorgenommen

*Filmgießversuche:* Bei den Versuchen zur Ermittlung des Filmbildungsvermögens war es schwierig, ein geeignetes Lösungsmittel aufzufinden. Schließlich wurde ein Gemisch von Dioxan-Benzol-Aethanol (5 5 : 1) als geeignet erkannt. Das Gießen der Filme geschah in der Weise, daß etwa 4%ige Lösungen der Präparate auf schwach talkumierte Glasplatten, die mit einem aufgekitteten Rand versehen waren, aufgegossen wurden. Die

Glasplatten befanden sich, genau horizontal ausgerichtet, in einem großen Exsikkator, durch den ein langsamer Strom trockener Luft geleitet wurde. Die fertigen Filme wurden in einem auf 40° erwärmten Trockenschrank bis zur völligen Entfernung noch anhaftenden Lösungsmittels aufbewahrt.

*Prüfung der Homogenität:* Die Homogenitätsprüfung der Produkte erfolgte an Hand ihres Verhaltens gegen spezielle Lösungsmittel für bestimmte Aetherifizierungsgrade (vergl. S. 30). Hierbei kam es darauf an, bei an sich völlig löslichem Produkt festzustellen, ob es in einigen der speziellen Lösungsmittel nur teilweise zur Auflösung gelangte Bei den in Reagenzgläsern vorgenommenen Untersuchungen mußte in zweifelhaften Fällen das zur Einwirkung gebrachte Lösungsmittel dekantiert und in überschüssiges Fällungsmittel eingegossen werden. Nur so war eine einwandfreie Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens gesichert.

## Gewinnung und Wiedernutzbarmachung der Nebenprodukte des Benzylierungsprozesses.

Unverbrauchtes Benzylchlorid sowie seine im Reaktionsverlauf nebenher gebildeten Umsetzungsprodukte wie Benzylalkohol gingen bei der beschriebenen Aufarbeitungsmethode (vergl. S. 53) in das zum Fällen und Reinigen der Benzylcellulose benutzte Methanol über. Die Isolierung und Wiedernutzbarmachung dieser Benzylprodukte wurde an den Methanolextrakten zweier unter Wasserentziehung ausgeführter Benzylierungen (Tab. 5, Nr. 5 u. 6) untersucht.

Beide Flüssigkeitsmengen, denen jeweils noch das bei der Wasserdampfdestillation übergegangene Benzylchlorid zugefügt wurde, mußten zunächst durch Destillation völlig von Methanol befreit werden. Hierbei war das Arbeiten unter Vakuum nicht von Vorteil. Die Menge des infolge Anwesenheit von Wasser mitübergehenden Benzylchlorides war beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck erheblich geringer. Im Verlauf der Destillation kam es im Destillationskolben zur Abscheidung reichlicher Mengen von Chlornatrium. Die nach Abfiltrieren des Salzes erhaltenen, methanolfreien, gelbroten Flüssigkeiten wurden mit Aether aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und wieder vom Aether befreit.

Ein so vorbehandeltes Gemisch wurde der Vakuumdestillation unterzogen. Die beträchtliche Menge des zuerst absiedenden Benzylchlorides war glatt überzutreiben. Als nächster flüchtiger Stoff folgte Benzylalkohol. Von diesem war erst ein geringer Teil

abdestilliert, als unter heftigen Reaktionserscheinungen eine völlige Verharzung des Kolbeninhaltes einsetzte. Die entstandene dickflüssige Masse enthielt keine flüchtigen Anteile mehr.

Durch folgende Modifikation wurde bei der Aufarbeitung des zweiten Methanolextraktes die störende Verharzung des Benzylalkohols umgangen. Das in der beschriebenen Weise von Methanol befreite Gemisch wurde zur Rückverwandlung von Benzylalkohol in Benzylchlorid mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und darauf mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt. Unter häufigem Umschütteln wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur mehrere Stunden stehen gelassen, dann wurde die untere wässerige Schicht abgetrennt. Die obere Schicht wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und wieder vom Äther befreit. Das erhaltene Gemisch wurde der Vakuumdestillation unterworfen, die nunmehr völlig glatt verlief.

Das Ergebnis beider Aufarbeitungsversuche zeigt Tabelle 7. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die Benzylchloridmengen, die unter Zugrundelegung des in Benzylcellulose, Dibenzyläther und Harz übergeführten Benzylchlorides theoretisch zu regenerieren wären.

Tabelle 7

**Gewinnung und Wiedernutzbarmachung der Nebenprodukte des Benzylierungsprozesses.**

| Nr. | Trockn. Gesamtrückstand (frei von Methanol und Chlornatrium) | Ergebnis der Vakuumdestillation | | | | theoretisch regenerierbares Benzylchlorid |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Benzylchlorid 70-75°/ 20 mm | Benzylalkohol 90-120°/ 20 mm | Dibenzyläther 164°/ 20 mm | Harz*) | |
| 1 | 396 g (Aus: Tab. 5, Versuch 5) | 305 g | 32 g | — | 51 g | 410—420 g |
| 2 | 387 g (Aus: Tab. 5, Versuch 6) | 378 g | — | 12 g | 8 g | „ |

*) Dunkelbraune dickflüssige, fadenziehende Masse.

## Versuche zur Darstellung von Benzylcellulose mittels organischer Basen.

*Darstellungsversuche mit Hilfe von Pyridin*: Scharf getrocknete Linters (4 g) wurden mit Pyridin, welches frisch über Natrium-

hydroxyd destilliert worden war (16 g), mehrere Stunden gequollen, dann wurde Benzylchlorid (25 g) zugesetzt. Dieser Ansatz wurde in einem Rundkolben, der durch ein aufgesetztes Calciumchloridrohr gegen eindringende Feuchtigkeit geschützt war, 4 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich ein rotbraun gefärbter faseriger Brei gebildet. Die Reaktionsmasse wurde in überschüssiges Methanol gebracht und entquoll darin rasch zu Fasern, die durch Extraktion mit Methanol gereinigt und dann getrocknet wurden (Ausbeute 4 g). Sie erwiesen sich als unveränderte Cellulose.

*Darstellungsversuche mit Hilfe von Dimethylanilin:* Frisch destilliertes Benzylchlorid und ebensolches Dimethylanilin (je 15 g) wurden miteinander vermischt und in einer verschlossenen weithalsigen Flasche sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich in Form gelbgrüner Kristalle quantitativ das Leukotrop, die Anlagerungsverbindung der beiden Komponenten, abgeschieden. Die erhaltene Kristallmasse wurde in einem Rundkolben mit aufgesetztem Calciumchloridrohr auf scharf getrocknete Linters (4 g) gebracht. Vierstündiges Erhitzen dieses Ansatzes auf 130° führte unter allmählicher Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches zu mäßiger Quellung der Cellulose. Nach der Isolierung durch Fällung und Extraktion erwies sich das Reaktionsprodukt als unveränderte Cellulose (3,9 g).

## II. Eigenschaften von Benzylcellulose.

Die Bestimmung der Eigenschaften von Benzylcellulosen aller Aetherifizierungsgrade erfolgte an den Produkten des Verfahrens unter Wasserentziehung. Von den Aethern mit teilweiser Löslichkeit wurden jeweils nur die in beschriebener Weise (vergl. S. 66) abgetrennten löslichen Bestandteile der Prüfung unterzogen.

### Löslichkeit und Viskosität.

*Allgemeines Löslichkeitsverhalten:* Die qualitative Löslichkeit der verschieden hoch benzylierten Aether wurde durch Reagenzglasversuche ermittelt. In den Fällen teilweiser Löslichkeit wurde die abfiltrierte Lösung durch Zugabe von Fällungsmitteln wie Alkohol, Aether, Petroläther etc. auf den gelösten Bestandteil geprüft. Die Löslichkeitseigenschaften werden durch Tabelle 8 wiedergegeben.

*Untersuchung der Lösungen von Benzylcellulose in Benzol-Methanol:* Zur Untersuchung des Verhaltens verschieden hoch

Tabelle 8: **Löslichkeit verschieden hoch benzylierter Cellulose in den wichtigsten organischen Lösungsmitteln*).**

| | Aetherifizierungsgrad der Benzylcellulosen charakterisiert durch Kohlenstoffgehalt | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 59,88% C | 67,31% C | 68,27% C | 69,86% C | 70,96% C | 72,35% C | 73,84% C |
| Pyridin, Anilin, Benzylalkohol, Dioxan, Chloroform, Methylenchlorid, Acetylendichlorid, Benzol-Alkohol | unlöslich quellbar | löslich | löslich | löslich | löslich | löslich | löslich |
| Nitrobenzol | „ | i.d.Hitze lösl. | löslich | „ | „ | „ | „ |
| Chlorbenzol | „ | i.d.Hitze z.T. löslich | i.d.Hitze lösl. | „ | „ | „ | „ |
| Benzol | „ | unlösl. quellb. | i.d.Hitze lösl. | „ | „ | „ | „ |
| Tetrachlorkohlenstoff | unlöslich | unlöslich | unlöslich | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze lösl. | „ | „ |
| Eisessig | „ | z.T. löslich | löslich | unlösl.quellb. | unlöslich | unlöslich | unlöslich |
| Trichloressigsäure (bei 50°) | löslich | löslich | löslich | — | — | — | — |
| Aceton | unlösl.quellb. | unlöslich | i.d.Hitze z.T. lösl. | i.d. Hitze fast völl. lösl. | z.T. löslich | z.kl.Teil lösl. | unlöslich |
| Methylacetat, Acetessigester | „ | löslich | löslich | löslich | löslich | i.d.Hitze lösl. | unlöslich |
| Amylacetat | „ | unlöslich | i.d.Hitze z.T. löslich | löslich | löslich | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze lösl. |
| Glykolmonoacetat | „ | löslich | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze lösl. | unlöslich | unlöslich |
| Aethylglykolacetat | „ | z.T. löslich | löslich | löslich | löslich | löslich | i.d.Hitze lösl. |
| Methylglykol | „ | löslich | löslich | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze lösl. | i.d.Hitze z.T. lösl. | unlöslich |

*) Löslichkeit, soweit nicht anders angegeben, bei Zimmertemperatur.

ätherifizierter Benzylcellulose im Lösungsmittelgemisch Benzol-Methanol mußten gleichkonzentrierte Lösungen der Benzyläther in Lösungsmittelgemischen variabler Zusammensetzung hergestellt werden. Zunächst erfolgte die Bereitung der Lösungsmittelgemische in einer für alle Versuche ausreichenden Menge. Die in einem Thermostaten auf 20° gehaltenen Komponenten Benzol und Methanol*) wurden mittels Pipette in ebenfalls in dem Thermostaten befindliche Meßkolben von 100 ccm Inhalt (auf 20° geeicht) in dem gewünschten Mengenverhältnis eingefüllt. Hierbei trat eine Volumenkontraktion auf, die sich später als Folge der negativen Wärmetönung des Mischungsvorganges erwies. Nach dem Temperaturausgleich zeigten die Lösungen keine praktisch ins Gewicht fallenden Abweichungen von den erwarteten Volumen. Zur Gewinnung der Substanzlösungen, die bei den niedrigeren Aethern 1%-ig, bei den höheren Aethern wegen der geringeren Viskosität 2%-ig angesetzt werden mußten, wurden in je 15 ccm der 20° warmen Gemische je 0,15 g bezw. 0,3 g der zu prüfenden Benzylcellulose durch längeres Stehenlassen unter häufigem Umschütteln zur Lösung gebracht.

Zur Ausführung der Messungen diente das Ostwald'sche Viskosimeter, welches durch einen Thermostaten anf 20° gehalten wurde Die Messung der Durchlaufzeiten (mittels Stoppuhr) erfolgte durch die Bestimmung des Mittelwertes aus 10 Einzelmessungen. Zusammen mit der Dichtebestimmung der Lösungen, welche mittels Pyknometer vorgenommen wurde (20°), waren die Größen zur Ermittlung der relativen Viskosität nach der Formel

$$\eta = \frac{s \cdot t}{24{,}2}$$ **) gegeben.

Zur Untersuchung kamen folgende vier Produkte des Verfahrens unter Wasserentziehung: (vergl. Tab. 5 und Tab. 5 a)

1. ca. 1,5-Aether vom C-Gehalt 67,31%
2. „ 2,0-Aether „ „ 69,86%
3. „ 2,5-Aether „ „ 72,35%
4. angenähert. 3,0-Aether „ „ 73,84%

Zur Auswertung der erzielten Versuchsergebnisse war es nötig, auch die Viskositäten der reinen Lösungsmittelgemische zu bestimmen (siehe Tab. 9 a)

Sämtliche Messungsergebnisse wurden dazu benutzt, in Form der graphischen Darstellung die Beziehungen zwischen Viskosität und Zusammensetzung des Lösungsmitelgemisches deutlich zu machen Tabelle 9 zeigt die Einzelergebnisse der Untersuchungen

*) Qualität: Kahlbaum reinst z. Analyse.
**) 24,2 = Wasserwert des verwandten Viskosimeters.

Bei der Herstellung der zur Untersuchung dienenden Lösungen konnten Feststellungen über die Löslichkeitsgrenze in Bezug auf die maximale Menge anwesenden Methanols gemacht werden. Nachstehend sind für die untersuchten Aether diejenigen aus der Reihe der angewandten Mischungsverhältnisse angegeben, bei denen gerade noch völlige Löslichkeit beobachtet wurde:

| | | Benzol : Methanol | |
|---|---|---|---|
| für 1,5-Aether | das Gemisch | 45 : 55 | (Vol.) |
| „ 2,0-Aether | „ „ | 55 : 45 | |
| „ 2,5-Aether | „ „ | 65 : 35 | |
| „ 3,0-Aether | „ „ | 70 : 30 | |

Tabelle 9a.

**Viskosität der reinen Lösungsmittelgemische.**

| Mischungsverhältnis v. Benzol : Methanol Vol. : Vol. | Durchlaufzeit in Sekunden | Dichte | Relative Viskosität $\left(\eta = \frac{s \cdot t}{24{,}2}\right)$ |
|---|---|---|---|
| 100 : 0 | 19,65 | 0,8799 | 0,7141 |
| 99,5 : 0,5 | 19,34 | 0,8775 | 0,7013 |
| 95 : 5 | 19,22 | 0,8746 | 0,6946 |
| 90 : 10 | 19,24 | 0,8702 | 0,6919 |
| 85 : 15 | 19,33 | 0,8660 | 0,6917 |
| 80 : 20 | 19,38 | 0,8619 | 0,6902 |
| 75 : 25 | 19,44 | 0,8592 | 0,6901 |
| 70 : 30 | 19,50 | 0,8539 | 0,6881 |
| 65 : 35 | 19,55 | 0,8490 | 0,6859 |
| 60 : 40 | 19,60 | 0,8435 | 0,6832 |

Tabelle 9.

**Ergebnisse der Viskositätsmessungen.**

| | Mischungsverhältnis von Benzol : Methanol Vol. : Vol. | Durchlaufzeit in Sekunden | Dichte | Relative Viskosität $\left(\eta = \frac{s \cdot t}{24{,}2}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| | 90 : 10 | 42,64 | 0,8749 | 1,5416 |
| I | 85 : 15 | 40,39 | 0,8704 | 1,4526 |
| 1,5-Aether | 80 : 20 | 39,66 | 0,8664 | 1,4199 |
| in 1% iger | 75 : 25 | 40,94 | 0,8628 | 1,4596 |
| Lösung | 70 : 30 | 45,22 | 0,8576 | 1,6025 |
| | 60 : 40 | 45,79 | 0,8494 | 1,6072 |

| | Mischungsverhältnis von Benzol : Methanol Vol. : Vol. | Durchlaufzeit in Sekunden | Dichte | Relative Viskosität $\left(\eta = \frac{s \cdot t}{24{,}2}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| | 99,5 : 0,5 | 43,75 | 0,8817 | 1,5940 |
| II | 95 : 5 | 37,70 | 0,8802 | 1,3712 |
| 2-Aether | 90 : 10 | 36,62 | 0,8751 | 1,3242 |
| in 1% iger | 85 : 15 | 36,26 | 0,8696 | 1,3030 |
| Lösung | 80 : 20 | 36,14 | 0,8663 | 1,2937 |
| | 75 : 25 | 36,90 | 0,8623 | 1,3148 |
| | 70 : 30 | 37,37 | 0,8580 | 1,3249 |
| | 65 : 35 | 37,30 | 0,8538 | 1,3160 |
| | 60 : 40 | 37,25 | 0,8486 | 1,3062 |
| | 100 : 0 | 75,03 | 0,8868 | 2,7494 |
| III | 97,5 : 2,5 | 70,17 | 0,8836 | 2,5620 |
| 2,5-Aether | 95 : 5 | 69,35 | 0,8819 | 2,5273 |
| in 2%iger | 92,5 : 7,5 | 69.46 | 0,8804 | 2,5269 |
| Lösung | 90 : 10 | 70,30 | 0,8784 | 2,5517 |
| | 85 : 15 | 71,13 | 0,8736 | 2,5677 |
| | 80 : 20 | 70,89 | 0,8684 | 2,5438 |
| | 75 : 25 | 72,06 | 0,8641 | 2,5730 |
| | 70 : 30 | 72,31 | 0,8596 | 2,5685 |
| | 100 : 0 | 35,78 | 0,8869 | 1,3113 |
| IV | 97,5 : 2,5 | 34,40 | 0,8842 | 1,2569 |
| 3-Aether | 95 : 5 | 34,05 | 0,8825 | 1,2417 |
| in 2%iger | 92,5 : 7,5 | 33,76 | 0,8810 | 1,2290 |
| Lösung | 90 : 10 | 34,06 | 0,8795 | 1,2378 |
| | 87,5 : 12,5 | 34,21 | 0,8770 | 1,2397 |
| | 85 : 15 | 34,38 | 0,8743 | 1,2435 |
| | 75 : 25 | 34,88 | 0,8649 | 1,2466 |

## Erweichungspunkte der Benzylcellulosen.

Beim Erhitzen im Thiele'schen Schmelzpunktapparat kamen die Benzylcellulosen innerhalb eines größeren Temperaturintervalles zu allmählicher Erweichung. Der Verlauf der sich vollziehenden Zustandsänderung ließ sich am besten durch folgende Etappen charakterisieren:

1. Sinterung
2. Durchscheinendwerden
3. Zusammenlaufen zu Tröpfchen (bzw. völliges Zusammenfließen)

Bei weiterem Erhitzen kam es allmählich zur Braunfärbung, schließlich zur Zersetzung der Produkte. Zur möglichst genauen Feststellung dieser auch nur unscharf auftretenden Erweichungsstufen wurden die Substanzen unter sehr langsamem Steigern der Temperatur in weiten Schmelzröhrchen erhitzt und durch eine Lupe beobachtet. Die Messungsergebnisse werden durch Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10.

**Verhalten der Benzyläther beim Erhitzen.**

| Nr. | Benzyläther v. C-Gehalt*) | Sinterung | Durchscheinendwerden | Tröpfchenbildung | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 59,88% | unlösl. Produkte: zersetzen sich ohne vorauf- | | | |
| 2. | 63,45% | gehende Erweichung oberhalb 240° | | | |
| 2a | 63,63% | 215° | 234° | 245° | |
| 3. | 67,31% | 200° | 208° | 223° | Bei weiterem Erhitzen: ab 230° Bräunung, um 270° Zersetzung (Gasentwicklung) |
| 4. | 68,27% | 182° | 187° | 196° | |
| 5. | 69,66% | 174° | 184° | 189° | |
| 6. | 69,86% | 164° | 171° | 180° | |
| 7. | 70,96% | 145° | 158° | 165°** | |
| 8. | 72,35% | 176° | 183° | 190°** | |
| 9. | 73,60% | 215° | 221° | 223°** | |
| 10. | 73,84% | 225° | 232° | 235°** | |

## Kristallartige Tri-Benzylcellulose.

Die Erzielung kristallartiger Abscheidungen von dem Triäther nahestehender Benzylcellulose (siehe Tab. 5a) gelang nur durch Erkaltenlassen heißer Lösungen solcher Produkte in Amylacetat. Durch Reagenzglasversuche wurden die Temperaturbedingungen des Lösungs- und Kristallisationsvorganges untersucht. Das in Lösung Gehen erfolgte erst bei Temperaturen oberhalb 100°. Dagegen lag die Temperatur des Wiederausfallens wesentlich tiefer. Die ersten Anteile begannen sich von 80° abwärts abzuscheiden

Es wurde versucht, durch die zeitliche Verlängerung des Kristallisationsvorganges die Kristallbildung zu beeinflussen. Hierdurch konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

*) Vergl. Tab. 5 und Tab. 5a.

**) Substanzen fließen langsam am Boden des Röhrchens zusammen.

Das in einem weiten Reagenzglas befindliche Gemisch von 0,5 g Benzylcellulose (Tab. 5a Nr. 2) und 30 ccm Amylacetat wurde durch Erhitzen im Glycerinbad in Lösung gebracht und unter allmählicher Senkung der Temperatur weiter erwärmt. Nachdem von 90° abwärts die Temperatur stündlich um 4-5° vermindert worden war, wurde sie beim Erscheinen der ersten Abscheidungen längere Zeit konstant gehalten und dann weiter in der angegebenen Weise erniedrigt. Die auf verschiedene Weise erhaltenen feuchten Abscheidungen wurden mikroskopisch untersucht und photographiert.*)

## Spinnversuche.

Die Gewinnung von Fäden erfolgte nach dem Trockenspinnverfahren. Das erste Erfordernis bildete die Herstellung hochviskoser Lösungen der zu verspinnenden Benzylcellulose in leichtflüchtigen Lösungsmitteln. Die Lösungen mußten durch längeres Rühren in einer geeigneten Rührapparatur in den Zustand völliger Homogenität gebracht werden.[54]) Zur Ausführung der Spinnversuche diente ein in der Literatur beschriebener Apparat[55])

Der Gewinnung von Fäden aus Benzylcellulose stellten sich bedeutende Schwierigkeiten in den Weg, die die Ausführung einer Reihe von Vorversuchen zur Ermittlung brauchbarer Lösungsmittel nötig machten. Diese Versuche wurden unter Verwendung der gleichen Benzylcellulose, des Aethers vom C-Gehalt 67,31% (Tab. 5 Nr. 3), durchgeführt.

Es war nicht möglich, wie z. B. beim Celluloseacetat, mit Hilfe eines einfachen Lösungsmittels brauchbare Spinnlösungen zu erhalten. Die Stoffe geeigneten Siedepunktes,

Methylacetat (Siedepunkt 57°)
Acetylendichlorid (Siedepunkt 58°)
Methylenchlorid (Siedepunkt 42°)

lieferten Lösungen schlechter Homogenität, bei den chlorhaltigen, besonders beim Acetylendichlorid, waren außerdem die unangenehmen Eigenschaften ihrer Dämpfe, die beim Spinnprozeß in den Arbeitsraum abströmten, störend. Homogenere Spinnlösungen ergaben sich jedoch bei Anwendung der genannten Lösungsmittel im Gemisch mit Aceton. Hierbei war die Verminderung chlorhaltigen Lösungsmittels um den Betrag des Acetons aus dem erwähnten Grunde vorteilhaft. Brauchbare Spinnlösungen entstanden auch bei Ver-

*) vergl. S. 34
54) Siehe G. v. Frank, Chem.-Ztg. 53, 259 (1929)
55) Frank, Krüger u. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chemie, 44, 342 (1931)

wendung von Benzol-Alkoholgemischen als Lösungsmittel. Zur Feststellung des geeignetsten Gemisches kamen Spinnversuche mit folgenden Löserpaaren zur Ausführung:

1. Acetylendichlorid-Aceton 1 : 1 (Vol.)
2. Methylenchlorid-Aceton 1 : 1
3. Methylacetat-Aceton 3 : 1
4. Benzol-Methanol 4 : 1
5. Benzol-Aethanol 5 : 1

Aus den unbefriedigenden Ergebnissen dieser Versuche (siehe Tabelle 11) wurden neue Gesichtspunkte für das Auffinden besserer Kombinationen gewonnen. Auf die weitere Verwendung von Benzol-Alkoholgemischen (Tab. 11 Nr. 4 u. 5) wurde verzichtet. Der hohe Siedepunkt dieser Stoffgemische erschwerte das Arbeiten mit der nur bis 100° heizbaren Spinnapparatur sehr. Das Resultat der Versuche mit den Gemischen 1 und 2 (Tab. 11 Nr. 1 u. 2), stumpfe Fäden von schlechten mechanischen Eigenschaften, ließ sich dadurch erklären, daß sich beim Spinnen während des Verdampfungsvorganges die Zusammensetzung zugunsten des höher siedenden Acetons verschoben haben mußte. Hierdurch kam es bei dem Unvermögen des Acetons, allein zu lösen, zur Koagulation der Benzylcellulose. Um diese Lösungsmittelgemische so zu verändern, daß sie auch bei stärkerer Verdunstung eines Bestandteiles ihre lösende Wirkung beibehielten, boten sich zwei Möglichkeiten: Einerseits erschien der Zusatz eines höher siedenden bis zuletzt zurückbleibenden Lösers geeignet zur Behebung des beschriebenen Mangels. Daher wurde bei den weiteren Versuchen die Verspinnbarkeit einer Lösung von Benzylcellulose im Gemisch : Methylenchlorid-Aceton-Dioxan untersucht. Andererseits lag die Anwendung größerer Mengen des lösenden Bestandteiles der fraglichen Gemische nahe. Eine Vergrößerung der Acetylendichloridmenge (Gemisch 1) erschien jedoch wegen dessen Giftigkeit nicht erwünscht. Auch beim Gemisch Methylenchlorid-Aceton (2) konnte dieser Weg auf Grund des zu niedrigen Siedepunktes von Methylenchlorid nicht zum Ziele führen. Jedoch schien eine Kombination der Bestandteile beider Gemische, Acetylendichlorid, Methylenchlorid und Aceton, ein Lösungsmittel von den gewünschten Eigenschaften darzustellen. Die Anwendung des Gemisches Methylacetat-Aceton (3) hatte zur Gewinnung eines einigermaßen brauchbaren Fadens geführt, wenngleich der Spinnprozeß infolge ungenügender Homogenität der Spinnlösung mit gelegentlichen Störungen behaftet war. Diesem Mangel schien ein Zusatz von Acetylendichlorid abhelfen zu können.

Tabelle 11.

## Spinnversuche zur Feststellung geeigneter Lösungsmittel.

(Lösungen von Benzylcellulose*) in verschiedenen Lösungsmittelgemischen hergestellt (je 60–80 ccm), homogenisiert und versponnen)

| Nr. | Lösungsmittelgemisch Vol. : Vol. | Spinnlösung: Konzentration (g in 100 ccm) | Spinnlösung: Beschaffenheit | Spinn-Bedingungen: Spinndüse**) | Spinn-Bedingungen: Spinndruck | Spinn-Bedingungen: Temperatur d. Spinnlösung | Spinn-Bedingungen: Temperatur d. Spinnschacht. | Spinn-Bedingungen: Spinngeschwindigk. | Versuchsergebnisse: Verlauf des Spinnprozesses | Versuchsergebnisse: Eigenschaften der Fäden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Acetylendichlorid-Aceton 1 : 1 | 18% | ziemlich homogen | 80 | 6–10Atm. | 35° | 80–90° | — | wegen dauernden Fadenbruches nicht durchführbar | stumpf und brüchig |
| 2 | Methylenchlorid-Aceton 1 : 1 | 18% | ziemlich homogen | 80 | 5–8Atm. | 35° | 70–80° | — | " | " |
| 3 | Methylacetat-Aceton 3 : 1 | 20% | sehr viskos, leicht getrübt | 80 | 10–12Atm. | 35° | 80–90° | — | häufiges Reißen | glänzender, ziemlich fester Faden |
| 4 | Benzol Methanol 4 : 1 | 18% | sehr homogen u. viskos | 100 | 8–12Atm. | 50° | 90–100° | — | wegen dauernden Fadenbruches nicht durchführbar | stumpf und brüchig |
| 5 | Benzol-Aethanol 5 : 1 | 17% | sehr homogen u. viskos | 80 | 8–9Atm. | 60° | ca. 100° | 50–80m/min. | glatt | glänzender, fester Faden |
| 6 | Methylenchlorid-Aceton-Dioxan 5 : 3 : 1 | 20% | sehr homogen u. viskos | 80 | 6–10Atm. | 35° | 90–100° | — | nicht durchführb., da Faden nicht trocknet | — |
| 7 | Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton 1 : 1 : 1 | 18% | sehr homogen u. viskos | 80 | 6–12Atm. | 35° | 80–90° | 120–170m/min | glatt | glänzender, fester Faden |
| 8 | Methylacetat-Acetylendichlorid-Aceton 1 : 1 : 1 | 18% | ziemlich homogen | 80 | 20–30Atm. | 35° | 75–80° | 80–120m/min. | ziemlich glatt | glänzender, fester Faden |

*) Produkt vom C-Gehalt: 67,31% (Tab. 5 Nr. 3). **) Weite der Kapillare in 1/1000 mm.

Es war somit notwendig, die Brauchbarkeit dreier weiterer Lösungsmittelgemische zu prüfen. Die Spinnversuche mit Hilfe von

6. Methylenchlorid-Aceton-Dioxan 5 : 3 : 1 (Vol.)
7. Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton 1 : 1 : 1*)
8. Methylacetat-Acetylendichlorid-Aceton 1 : 1 : 1*)

ergaben folgendes Resultat (vergl. Tab. 11 Nr. 6-8). Die Kombination 6 war wegen des praktisch nicht zu verdampfenden Dioxans völlig ungeeignet; es entstand ein klebender, nicht aufspulbarer Faden. Dagegen verliefen die Versuche mit den Gemischen 7 und 8 befriedigend. Besonders günstig verhielt sich das Gemisch 7. Die hiermit hergestellte Spinnlösung gestattete auch bei hohen Geschwindigkeiten einen glatten Verlauf des Spinnprozesses.

Daher wurden die folgenden Versuche, die der spinntechnischen Prüfung verschiedenartiger Benzylcellulosen dienten, mit Hilfe des Gemisches 7 durchgeführt (siehe Tab. 12). Zuerst kam je ein Produkt des Verfahrens mit entwässerter Alkalicellulose (Tab. 12,1) und des Verfahrens mit feuchter Alkalicellulose ohne Wasserentziehung

Tabelle 12

## Verspinnung von Benzylcellulose verschiedener Darstellungsweise und verschiedenen Benzylierungsgrades

(Spinnlösungen**) angesetzt mit dem Gemisch Acetylendichlorid-Methylenchlorid-Aceton 1 : 1 : 1)

| Nr. | Spinnmaterial: Benzyläther | Konz. der Spinnl. g/100 ccm | Spinnbedingungen | | | | | Versuchsergebnisse | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Spinndüse*** | Spinndruck Atm. | Temperatur d. Spinnlösung | Temperatur d. Spinnschacht | Geschwindigkeit m/min | Verlauf des Spinnprozesses | Eigenschaften der Fäden |
| 1 | Tab.3 Nr.2 | 34% | 80 | 6-10 | 35° | 70° | -- | Verspinnung wegen zu geringer Festigkeit d. Mat. nicht durchfb. | |
| 2 | Tab.2 Nr.4 | 26% | 70 | 10-15 | 35° | 75° | 100-120 | häufiges Reißen | glänzend, wenig fest |
| 3 | Tab.5 Nr.3 | 18% | 100 | 14-18 | 35° | 85° | 140-180 | glatt | glänzend, sehr fest |
| 4 | Tab.5 Nr.4 | 20% | 80 | 8-12 | 35° | 85° | 140-170 | glatt | glänzend, sehr fest |
| 5 | Tab.5 Nr.5 | 25% | 80 | 6-8 | 35° | 85° | 100-135 | glatt | glänzend und fest |
| 6 | Tab.5 Nr.6 | 30% | 80 | 10-15 | 35° | 85° | 70-100 | häufiges Reißen | glänzend, mäßig fest |

*) Mitunter konnte ein winziger Zusatz von Methanol die Homogenität noch verbessern.

**) je 60—80 ccm.

***) Weite der Kapillare in $^1/_{1000}$ mm.

(Tab. 12 Nr. 2) zur Verspinnung. Nachdem hierdurch die spinntechnische Unbrauchbarkeit dieser Verfahrensprodukte erwiesen war, dienten die weiteren Versuche (Tab. 12 Nr. 3—6) der Untersuchung verschieden hoch benzylierter Produkte des Verfahrens unter Wasserentziehung.

## Mechanische Prüfung der Fäden.

Die durch mehrtägiges Stehen an der Luft von den letzten Spuren Lösungsmittel befreiten Fäden wurden zur Ermittlung der Eigenschaften mit dem Einfaden-Schopperapparat[56]) gemessen. Die Einstellung des Apparates wurde so gewählt, daß auf die eingespannte Fadenlänge von 3 cm in etwa 10 Sekunden 1 g zusätzliche Belastung zur Einwirkung kam. Neben der Messung der Bruchfestigkeit erfolgte die Bestimmung der Bruchdehnung. Die Titerbestimmung der Fäden wurde wie üblich durch die Ermittlung des Gewichtes von 9000 m Faden vorgenommen. Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 13. Zur besonderen Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften erfolgte in einigen Fällen die Aufnahme der Dehnungskurven. Tabelle 14 enthält die hierfür während des Dehnungsvorganges am Schopperapparat beobachteten Werte (Kurven s. S. 38).

Tabelle 14

1. Faden aus Spinnvers. Tab. 12 Nr. 3 (4.6 Den.)

| Belastung | Dehnung mm | Dehnung % |
|---|---|---|
| 1 g | 0 | 0 |
| 2 g | 0,1 | 0,3 |
| 2,5 g | 0,3 | 1,0 |
| 2,8 g | 0,8 | 2,7 |
| 3 g | 1,8 | 6.0 |
| 3,5 g | 3,1 | 10,3 |
| 3,8 g | 4,0 | 13,3 |
| 4 g | 4,4 | 14.6 |
| 4,5 g | 5,6 | 18,6 |
| 5 g | 6,8 | 22,4 |

2. Faden aus Spinnvers. Tab. 12 Nr. 4 (5,3 Den.)

| Belastung | Dehnung mm | Dehnung % |
|---|---|---|
| 1 g | 0 | 0 |
| 2 g | 0,1 | 0,3 |
| 2,5 g | 0,2 | 0.7 |
| 3 g | 0,4 | 1,3 |
| 3,5 g | 1,8 | 6,0 |
| 3,8 g | 2,8 | 9,2 |
| 4 g | 3,3 | 10,9 |
| 4,5 g | 5,1 | 16.8 |
| 5 g | 6,8 | 22,4 |

3. Faden aus Spinnvers. Tab. 12 Nr. 5 (4,4 Den.)

| Belastung | Dehnung mm | Dehnung % |
|---|---|---|
| 1 g | 0,1 | 0,3 |
| 2 g | 0,4 | 1,3 |
| 2,5 g | 2,0 | 6,7 |
| 3 g | 3,3 | 10,9 |
| 3,5 g | 5,9 | 19,2 |
| 3,6 g | 6,5 | 21,5 |

## Chemisches Verhalten.

*Beständigkeit gegen abbauende Agentien.* Das Verhalten von Benzylcellulose gegen Oxydationsmittel wie wässerige Lö-

56) Vgl. W. Weltzien, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseide, Leipzig 1930, S. 109.

sungen von Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, gegen Wasserstoffsuperoxyd (30% ig) und gegen in Chloroform gelöstes Brom, sowie das Verhalten von Benzylcellulose gegen die anorganischen Säuren wurde an Hand von Reagenzglasversuchen geprüft. Nur einige der anorganischen Säuren, Schwefel- und Salpetersäure, übten eine merkliche zerstörende Wirkung aus (vgl. S. 38).

*Nitrierungsversuche.* Für die Nitrierung von Benzylcellulose kamen Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure in Anwendung. Dieses Nitriermittel konnte auf Grund seines Verhaltens gegen Cellulose als genügend schonend und nach seiner Nitrierfähigkeit für aromatische Komplexe der vorliegenden Natur als hinreichend wirksam angesehen werden.

Die Durchführung der Nitrierung erstreckte sich auf drei Benzylcellulosen*) vom Benzylierungsgrad des 1-, 1,5- und des 2-Aethers (s. Tab. 5 Nr. 1, 3 und 6). Aus einer Reihe mit diesen

Tabelle 13

**Mechanische Eigenschaften von Fäden aus Benzylcellulose**).**

| Herkunft der Fäden | | | | Messungsergebnisse | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fadenmaterial: Präparat | Kohlenstoffgehalt | Spinnversuch | Lösungsmittelgemisch | Titer: Deniers | Festigkeit g/100 Den | Bruchdehnung | Bemerkung |
| Tab.5 Nr.3 | 67,31% | Tab.11 Nr.3 | Methylacetat-Aceton 3:1 | 5,4 | 92,5 | 34,2% | |
| Tab.5 Nr.3 | 67,31% | Tab.11 Nr.5 | Benzol-Aethanol 5:1 | 3,8 | 116,0 | 26,8% | |
| Tab.5 Nr.3 | 67,31% | Tab.11 Nr.8 | Methylacetat-Acetylendichd.-Aceton 1:1:1 | 5,8 | 109,0 | 28,7% | |
| Tab.5 Nr.3 | 67,31% | Tab.11 Nr.7 | Acetylendichd.-Methylenchd.-Aceton 1:1:1 | 5,1 | 121,0 | 24,1% | |
| Tab.5 Nr.3 | 67,31% | Tab.12 Nr.3 | „ | 4,6 | 116,0 | 24,6% | vgl. Dehnungskurve, Tab. 14 |
| Tab.5 Nr.4 | 68,27% | Tab.12 Nr.4 | „ | 5,3 | 104,0 | 25,2% | „ |
| Tab.5 Nr.5 | 69,66% | Tab.12 Nr.5 | „ | 4 4 | 82,5 | 25,8% | „ |
| Tab.5 Nr.6 | 69,86% | Tab.12 Nr.6 | „ | 12,3 | 70,5 | 25,6% | |

*) Sofern löslich, umgefälltes Produkt.
**) Produkte des Verfahrens unter Wasserentziehung

Substanzen durchgeführter Probenitrierungen ergaben sich folgende Gesichtspunkte für die Zusammensetzung des Nitrierbades, für die Reaktionstemperatur und die sonstigen Reaktionsbedingungen.

Nitrierungsvermögen für die Benzylgruppe besaßen, wie bei Reagenzglasversuchen an einer vorübergehend auftretenden Rotfärbung der reagierenden Substanz festgestellt werden konnte, alle Säuregemische bis zum maximalen Gehalt von 4—5 Gewichtsteilen Salpetersäure auf ein Gewichtsteil Schwefelsäure*). Der Wassergehalt durfte 15% des Gemisches nicht übersteigen

Alle nitrierfähigen Gemische bewirkten, und zwar in zunehmendem Maße mit steigendem Schwefelsäuregehalt, neben der Nitrierung Oxydationserscheinungen, wenn bei oberhalb 0° liegenden Temperaturen gearbeitet wurde Diese unter Abspaltung von Nitrobenzaldehyden und Nitrobenzoesäuren verlaufende schädliche Nebenreaktion trat bei zu raschem Eintragen des Materiales und bei ungenügender Rührung auch in einem an sich genügend tief gekühlten Gemisch auf. Infolge der starken Reaktionswärme kam es leicht zu lokalen Temperatursteigerungen, die aber unschwer durch entsprechende Arbeitsweise zu vermeiden waren. Von nicht unwesentlicher Bedeutung für die Vermeidung oxydativer Schädigungen erwies sich die Abwesenheit salpetriger Säure in der angewandten Salpetersäure. Durch Erwärmen mit Harnstoff konnte Salpetersäure leicht frei von salpetriger Säure erhalten werden.

Zur Erzielung völlig gleichmäßiger, einheitlich löslicher Produkte mußte durch günstige Quellungsverhältnisse homogenes Durchreagieren gewährleistet sein. Durch systematische Reagenzglasversuche wurde das Quellungsvermögen verschiedenster Nitriergemische für die drei Benzyläther geprüft. Hierbei zeigten, im Einklang mit den Befunden, daß Schwefelsäure überhaupt nicht quellend, Salpetersäure aber lösend auf Benzylcellulose wirkt, Nitriergemische steigenden Salpetersäuregehaltes zunehmendes Quellungsvermögen. Bei der Anwendung eines hinsichtlich seines Quellungsvermögens günstigen Nitriergemisches mußte berücksichtigt werden, daß mit steigendem Salpetersäuregehalt die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt und zugleich stärkere Quellung die hydrolysierende Wirkung der Säuren steigert. Es mußte danach getrachtet werden, mit dem Mindestmaß der zu homogener Reaktionsführung notwendigen Quellung auszukommen. Als geeignet erwies sich schließlich

| | Schwefelsäure : Salpetersäure |
|---|---|
| für den 1-Aether das Gemisch | 2 : 1 (Gewichtst.) |
| 1,5- „ „ „ | 1 : 1 „ |
| 2 „ „ „ | 1 : 2 „ |

*) Salpetersäure: 84%ig (s = 1,48). Schwefelsäure: 96%ig (s = 1,84).

Mit diesen Nitriergemischen ließen sich bei Beobachtung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln glatte Umsetzungen erzielen.

Je 10 g der feingepulverten Präparate wurden in je 500 g auf -10° gekühlte Mischsäure unter starkem Turbinieren ganz allmählich eingetragen. Die Zugabe des Aethers erfolgte mit Rücksicht auf die auftretende starke Wärmetönung unter dauernder Kontrolle der Temperatur. Es wurde vermieden, 0° zu überschreiten. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter andauerndem Turbinieren im Kältegemisch stehen gelassen. Hierbei lag die Temperatur des Gemisches stets um etwa -5°. Der Reaktionsverlauf zeigte immer am Beginn starke Quellungserscheinungen, welche mit fortschreitender Umsetzung zurückgingen. Am Schluß lagen völlig entquollene, harte Substanzen vor, die sich kaum vom Ausgangsmaterial unterschieden.

Zur Isolierung der Produkte wurde die Nitriersäure durch ein grobporiges Glasfilter abgesaugt. Vom Glasfilter wurde das nitrierte Material rasch in Eiswasser gebracht und darin durch Zerdrücken in möglichst feinverteilten Zustand gebracht. Nach erneutem Absaugen wurde das Produkt auf dem Filter mit Wasser bis zu negativer H-Jonenreaktion ausgewaschen und anschließend zur völligen Reinigung und Stabilisierung im Soxlethapparat mit Methanol extrahiert[57]). Zuletzt wurde über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Darstellungsbedingungen, Versuchsergebnisse und Eigenschaften der Produkte sind in der Tabelle 15 angegeben.

Die Prüfung des nitrierten Materials erstreckte sich auf die Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens und der Zusammensetzung. Zunächst wurden die trocknen Reaktionsprodukte mittels Aceton in der oben beschriebenen Weise*) einer Umfällung unterzogen. Die Prüfung des Löslichkeitsverhaltens erfolgte durch Reagenzglasversuche. Zur Analyse diente die Verbrennungsmethode, es wurde der C-, H- und N-Gehalt ermittelt. Zur Bestimmung des in Nitratform vorliegenden Stickstoffs wurde die Methode von Lunge[58]) benutzt Eine klare Lösung der Substanzen war hierbei nicht mittels 96%iger Schwefelsäure zu erreichen. Durch Verwendung etwas schwächerer Säure (85%ig) konnte diese Schwierigkeit überwunden werden.

Die Reduktion der nitrierten Produkte wurde mit Hilfe wässerig-alkoholischer Natriumhydrosulfidlösung vorgenommen.

---

57) Vgl. K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 367.

58) Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1922, S. 727.

*) Siehe S. 66.

Dieses Reduktionsmittel war geeignet, sowohl vorhandene Nitrogruppen zu reduzieren als auch den nitratförmig gebundenen Stickstoff zu entfernen. Die Denitrierung von Nitrocellulose mittels wässerig-alkoholischer Alkalihydrosulfidlösung hat sich als besonders schonend erwiesen[59]). Je 20 g Natriumhydrosulfid wurden in 150 ccm Methanol-Wassergemisch (1 : 1) aufgelöst. Zu einer solchen in einer Rührapparatur befindlichen Lösung wurden 6 g umgefällten Nitroproduktes zugefügt. Unter Rühren wurde 3—4 Stunden bei einer Temperatur, die innerhalb dieses Zeitraumes allmählich von 40 auf 60° gesteigert wurde, reduziert. Die entstandene dunkelbraune Reduktionslösung wurde abgesaugt. Das zurückbleibende ebenfalls stark verfärbte Reduktionsprodukt wurde zunächst mit Wasser, dann mit Methanol erschöpfend extrahiert und getrocknet. Zur Charakterisierung diente die Prüfung der Löslichkeit wie der Diazotier- und Kuppelbarkeit und die Bestimmung der Zusammensetzung (C, H, N, $NH_2$). Die Produkte

Tabelle 15.

## Nitrierung von Benzylcellulose.

(Je 10 g Benzyläther mit je 500 g Mischsäure bei -5- -10° ca. 1 Stunde nitriert)

| Nr. | Nitrierung: Ausgangsmaterial | Nitrierg. $H_2SO_4$ : $HNO_3$ | Ausbeute | Eigenschaften d. R.-P. odukte: Aussehen | Löslichkeit %/o | Löslichkeit in Lösungsmittel | Zusammensetzung*) Elementaranalyse %/o C | %/o H | %/o N | (-$ONO_2$) %/o N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1-Aether 59,88% C Tab. 5,1 faserf. | 2 : 1 (g) 63,9% $H_2SO_4$ 28,7% $HNO_3$ 7,4% $H_2O$ | 134% | gelbl. faserf. | 98% | Aceton Pyridin Methylacetat | 28,97 | 2,59 | 11,10 | 10,23 |
| 2 | 1,5-Aether 67,31% C Tab. 5,3 lösl. Ant. | 1 : 1 57,6% $H_2SO_4$ 34,4% $HNO_3$ 8,0% $H_2O$ | 106% | fast weiß | 92% | " | 28,85 | 2,73 | 10,70 | 9,91 |
| 3 | 2-Aether 69,86% C Tab. 5,6 lösl. Ant. | 1 : 2 32,0% $H_2SO_4$ 57,3% $HNO_3$ 10,7% $H_2O$ | 78% | fast weiß | 85% | " | 29 10 | 2,89 | 11,18 | 10,07 |
| | | | | | | | 28,57 | 3,17 | 11,11 | 11,11 |

*) Vergl. die Zusammensetzung reiner Dinitrocellulose

59) Rassow und Dörr, J. pr. 108, 169 (1924).

waren unlöslich in sämtlichen organischen Stoffen, dagegen quellbar und teilweise löslich in Alkalilauge. Die Prüfung der Diazotier- und Kuppelbarkeit fiel in allen Fällen positiv aus. Sie erfolgte durch Einbringen der Reduktionsprodukte in eiskaltes, angesäuertes Wasser und darauffolgende Zugabe einer kleinen Menge 5%iger Natriumnitritlösung. Nach 10minütiger Einwirkung des weiter kalt gehaltenen Diazotierbades wurden die Fasern rasch trocken gesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, und mit frischem Wasser aufgenommen. Bei Zusatz einiger Tropfen alkalischer ß-Naphtollösung zeigte sich stets eine deutliche Rotfärbung.

Bei der Ermittlung der Zusammensetzung wurde der C- und H- Gehalt wieder durch Elementaranalyse bestimmmt. Die Messung des Stickstoffes erfolgte nach der Methode von Kjeldahl[60]). Zur Bestimmung des in Form von Aminogruppen vorliegenden Stickstoffwurde so verfahren, daß die mit angesäuertem Wasser aufgenommenen Substanzen in der beschriebenen Weise durch Zusatz von Natriumnitritlösung diazotiert und nach dem Auswaschen umgekocht wurden. Die nunmehr vorgenommene Kjeldahlanalyse ergab einen N-Wert, dessen Differenz von dem ursprünglichen Stickstoffgehalt die Menge Aminostickstoff bezeichnete. Da der Gesamtstickstoffgehalt wesentlich über den an Aminostickstoff

Tabelle 16

## Reduktion nitrierter Benzylcellulose.

(Je 6 g nitrierten Produktes mit ca. 12%iger NaSH-Lösung (Wasser-Methanol 1 : 1) 3 Std. bei 40–60° reduziert)

| Reduktion | | Eigenschaften der R.-Produkte | | | Zusammensetzung*) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| reduziertes Präparat | Ausbeute | Aussehen | Löslichkeit | Kupplungseffekt | Elem.-Analyse | | Gesamt-N**) | (-$NH_2$) |
| | | | | | % C | % H | % N | % N |
| Tab. 15 Nr. 1 | 52% | faserig gelbrot | unlösl. i. org. Solv., ll. z. T. i. Alkalilauge | rotbraun | 47,66 | 5,91 | 2,93 (1.36) | 0,52 |
| Tab. 15 Nr. 2 | 48% | pulvg. gelb | « | tief rot | 45,65 | 6,58 | 2,10 (0,93) | 0,33 |
| Tab. 15 Nr. 3 | 53% | pulvg. gelb | « | deutl. rot | 44,58 | 6,52 | 1,54 (0.87) | 0,13 |

*) Vgl. die Zusammensetzung reiner Cellulose: 44,44% C, 6,17% H.

**) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen den nach 2maliger Behandlung mit NaSH-Lösung gefundenen Gesamtstickstoffgehalt.

60) Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, S. 54.

hinausging, wurde vermutet, daß durch die Reduktion Nitro- und Nitratstickstoff nicht quantitativ erfaßt worden waren. Eine nochmalige Reduktion lieferte tatsächlich Produkte erheblich geringeren Gesamtstickstoffgehaltes. Immerhin verblieben auch hiernach noch nennenswerte Mengen Stickstoff unbekannter Zustandsform (ca. 0,5-0,9%). Diesem Verhalten dürften die ungeklärten Vorgänge bei der Abspaltung der Nitratgruppen zu Grunde liegen, die bekanntlich auch bei der Denitrierung von Nitrocellulose Endprodukte von 1-2% N-Gehalt entstehen lassen[61]). Tabelle 16 zeigt die Reduktionsbedingungen und die Eigenschaften der reduzierten Produkte. Aus Tabelle 16a geht hervor, welchem Gehalt der Cellulose an Aminobenzylgruppen die gefundenen C-, H- und N-Werte entsprechen.

Tabelle 16 a

| reduziertes Präparat | C-Gehalt | Aminostickstoffgehalt | Zusammensetzung Aminobenzylgruppen | Zusammensetzung $C_6$-Einheiten |
|---|---|---|---|---|
| Tab. 15 Nr. 1 | 47,66% | 0,52% | 1 | auf ca. 9 |
| Tab. 15 Nr. 2 | 45,65% | 0,33% | 1 | auf ca. 20 |
| Tab. 15 Nr. 3 | 44,58% | 0,13% | 1 | auf ca. 200 |

Aus der in überschüssiges Eiswasser eingebrachten gebrauchten Nitriersäure schied sich nach längerem Stehen unter Kühlung eine kleine Menge von Kristallen ab. Diese wurden abfiltriert und untersucht. Es gelang, durch Umkristallisieren aus heißem Wasser ein Produkt zu isolieren, das durch seinen Schmelzpunkt von 92° als p-Nitrobenzylalkohol identifiziert werden konnte. Der in heißem Wasser schwerer lösliche Anteil verpuffte beim Erhitzen; er zeigte einen Schmelzpunkt von 73° und gab sich damit als p-Nitrobenzylnitrat zu erkennen, welches vermutlich noch durch geringe Anteile ähnlicher Substanzen verunreinigt war.

## Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Alkalicellulose.

Im Zusammenhange mit den Versuchen, Benzylcellulose zu nitrieren, wurde die Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Alkalicellulose einer Prüfung unterzogen. Hierbei wurde nach Alway[62]) gewonnenes p-Nitrobenzylchlorid in Gegenwart überschüssigen Dimethylanilins, welches neben lösender Wirkung auf das entstehende Produkt auch katalysierenden Einfluß auf die Reaktion (vgl. S. 8) ausüben sollte, angewandt.

61) Vgl. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 380 und 383.
62) Alway, J. Am. Chem. Soc. 24, 1062 (1902).

Tabelle 17

## Umsetzung von feuchter Alkalicellulose mit p-Nitrobenzylchlorid.

(Je 18 g Alkalicell.*) (= 3,6 g Cell.) mit je 20 g p-Nitrobenzylchlorid i. Gegenwart von 150 g Dimethylanilin umgesetzt)

| Nr. | Umsetzung | | | | Eigenschaften der Produkte nach d. Redukt.**) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Reaktions- | | Ausbeute | Beschaffenheit d. R.-P. | Ausbeute | Beschaffenheit | Kupplungseffekt | Gesamt-N % N | ($NH_2$) % N |
| | Temp. | Dauer | | | | | | | |
| 1 | 50° | 10 Std. | 3,5 g | gelbbraun unlösl. faserf. alkaliquellb. (hellgelb***) | 1,9 g | außer gering. Farbvertiefung unveränd. | rotbraun [gelb] | 1,43 [0,28] | 0,12 |
| 2 | 90° | 10 Std. | 3,3 g | hellbraun unlösl. faserf. alkaliquellb. (gelb) | 1,8 g | » | tief rotbraun [gelb] | 1,72 [0,19] | 0,21 |
| 3 | 110° | 15 Std. | 3,2 g | hellbraun unlösl. faserf. alkaliquellb. (gelb) | 1,9 g | » | tief rotbraun [gelb-rot] | 1,96 [0,34] | 0,20 |

Die Alkalicellulose wurde in der oben beschriebenen Weise (vgl. S 48) mittels 40%iger Natronlauge hergestellt. Das abgepreßte Produkt wurde in drei gleichen Teilen zur Ausführung von drei Versuchen benutzt. Die Alkalicellulose wurde zusammen mit Dimethylanilin und p-Nitrobenzylchlorid in Erlenmeyerkolben unter Variation von Temperatur und Zeit im Glycerinbad erhitzt. Die Isolierung der Celluloseprodukte erfolgte durch Einbringen der Reaktionsgemische in überschüssiges Methanol. Die stark verfärbten Fasern wurden zur Reinigung zunächst mit Wasser, dann mit Methanol erschöpfend extrahiert. Es resultierten gelbe bis braune Produkte, die im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Ausbeuten lagen immer etwas unter dem Betrage der angewandten Cellulose.

Die Produkte zeigten sich unlöslich in allen organischen Solventien, in Alkalilaugen zeigten sie den gewöhnlichen Quellungs-

*) Alkalicellulose: 12 g lufttr. Linters mit 40%iger Natronlauge mercerisiert, auf ca. 54 g abgepreßt.

**) Reduktion: je 2 g Celluloseprodukt mit 12%iger NaSH-Lösung (Wasser-Methanol 1:1) 3 Std. bei 40–60° behandelt.

***) Die eingeklammerten Angaben beziehen sich auf die durch längeres Extrahieren mit verschiedenen Extraktionsmitteln besonders gereinigten Produkte.

effekt von Cellulose. Zur näheren Untersuchung wurden sie mit wässerig-alkoholischer Natriumhydrosulfidlösung (vgl. S. 83) behandelt und danach in der oben beschriebenen Weise auf ihren Stickstoffgehalt (Gesamt- und Aminostickstoff) untersucht. Die Reduktionsprodukte zeigten fast unverändertes Aussehen (nur der Farbton hatte sich kaum merklich vertieft). Sie waren diazotierbar und kuppelbar.

Die Produkte der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Alkalicellulose wurden zuletzt noch einer besonderen Reinigungsprozedur unterworfen. Es wurde längere Zeit nacheinander mit Aceton, Chloroform, Methanol und wieder mit Aceton extrahiert. Hierbei entfärbten sich die Fasern beträchtlich; besonders Aceton vermochte einen adsorbierten Stoff bräunlicher Farbe zu entziehen[63]). Die nur noch schwach verfärbten Fasern zeigten nach der Behandlung mit Natriumhydrosulfidlösung keinen deutlichen Kupplungseffekt mehr und ihr Stickstoffgehalt hatte sich auf einen praktisch nicht ins Gewicht fallenden Betrag vermindert. Darstellungsbedingungen und Versuchsergebnisse werden durch Tabelle17 wiedergegeben.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die für die Gewinnung von Celluloseäthern bisher in Vorschlag gebrachten Darstellungsmethoden wurden einer vergleichenden Prüfung unterzogen, besonders im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit zur Erzeugung gut löslicher unterhalb der Di-Stufe verätherter Benzylcellulose. Sämtliche Verfahren liefern unvollständig lösliche, also inhomogene Produkte. Die günstigsten Ergebnisse gibt noch das mit stark wasserhaltiger Alkalicellulose arbeitende Verfahren.

2. Es gelang, die die Umsetzung von Alkalicellulose mit Benzylchlorid störenden Umstände zu erkennen. Es sind dies die mit dem Reaktionsablauf verbundene Konzentrationsabnahme des Alkalis und die abnehmende Adsorbtionsfähigkeit der zur Benzylierung gelangenden Cellulose für das konstant bleibende Volumen der Lauge.

3. Als geeignete Maßnahme zur Behebung der aufgefundenen Mängel erwies sich das stetige Entziehen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch. Die angewandte Verfahrensmethode benutzt die Eigenschaft des Benzylchlorides, mit Natronlauge ein im Bereich der günstigsten Reaktionstemperatur siedendes Gemisch zu bilden.

---

63) Vermutlich Dinitrostilben, vgl. Walden, B. 23, 1959 (1890).

4. Das Verfahren gestattete in einstufiger Anwendung die Gewinnung von Produkten des verschiedensten Verätherungsgrades. Die Löslichkeit beginnt in wesentlichem Umfange beim Aetherifizierungsgrad des 1,5-Aethers aufzutreten. Das auf diese Weise gewinnbare höchst ätherifizierte Produkt entsprach einem 2,5-Aether.

5. Durch mehrstufige Anwendung des Verfahrens konnten der Tri-Stufe nahe kommende Produkte erzielt werden.

6. Die graphische Darstellung der Beziehungen zwischen Aetherifizierungsgrad und aufzuwendender Alkalimenge ergab bei dem 2- und 2,5-Aether Knickpunkte der Kurve. Bei der Benzylierung der Cellulose treten demnach bevorzugte Stufen auf.

7. Eine weitere Verfahrensverbesserung wurde in dem Zusatz emulgierend wirkender Substanzen zum Reaktionsgemisch gefunden. Diese Arbeitsweise ist, da an niedere Alkalikonzentration gebunden, allerdings nur für die Gewinnung niedriger Aetherifizierungsgrade brauchbar.

8. Versuche, die Gewinnung von Benzylcellulose mit Hilfe organischer Basen durchzuführen, hatten keinen Erfolg.

9. Die Untersuchung der Nebenprodukte der Benzylierungsreaktion ergab das vorwiegende Entstehen von Benzylalkohol neben geringen Mengen von Dibenzyläther und einem harzigen Polymerisat. Es konnte eine technisch brauchbare Methode angegeben werden, Benzylchlorid zu regenerieren.

10. Die Löslichkeit von verschieden hoch ätherifizierten Produkten in Lösungsmittelgemischen zeigte die von Highfield an Nitrocelluloselösungen aufgezeigten Zusammenhänge. Mit steigendem Benzylgehalt verschiebt sich die Zusammensetzung des bestlösenden Gemisches in Richtung größeren Gehaltes an aromatischem Kohlenwasserstoff. Zugleich ergaben die Untersuchungen, daß der 1,5- und der 2,5-Aether bezüglich des Benzylierungsgrades stärker inhomogen sind als die übrigen Aether.

11. Es konnte gezeigt werden, daß auch für die einfachen Lösungsmittel, die bestimmte Benzylierungsgrade zu lösen vermögen, ähnliche Gesetzmässigkeiten bestehen.

12. Die Erweichungspunkte der Benzyläther ließen einen bedeutenden Einfluß des Benzylierungsgrades erkennen. Während mit steigendem Benzylgehalt die Erweichungstemperaturen zunächst stetig abfallen, erfolgt nach Durchlaufen eines bei der Di-Stufe liegenden Minimums wieder ein steiler Anstieg.

13. Die höchsten Benzylierungsstufen (ca. 2,8-Aether) schieden sich aus ihren heißen Lösungen in Amylacetat in Form kristallartiger, Doppelbrechung zeigender Aggregate ab.

14. Die niedrig verätherten löslichen Benzyläther (ab 1,5-Aether) besitzen gute Festigkeit bei mittelmäßiger Dehnbarkeit. Mit zur Di-Stufe ansteigendem Benzylierungsgrad sinkt die Festigkeit, die Dehnbarkeit nimmt zu. Produkte oberhalb der Di-Stufe zeigen mit zunehmendem Benzylierungsgrad steigende Sprödigkeit.

15. Benzylcellulose ist, teils zufolge ihrem hydrophoben Charakter, gegen chemische Einflüsse verhältnismäßig resistent.

16. Versuche zur Gewinnung von Nitrobenzylcellulose blieben ohne Erfolg. Benzylcellulose geht unter der Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen quantitativ in Nitrocellulose über. Die Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Alkalicellulose führt nicht zur Aetherifizierung.

17. Technische Bedeutung kommt lediglich den Produkten mit einem nicht wesentlich über die Di-Stufe hinausgehenden Benzylierungsgrad zu. Während die um die Di-Stufe liegenden Aetherifizierungsgrade sich im wesentlichen für die Verwendung als plastische Massen eignen dürften, kommen die niedriger verätherten Benzylcellulosen in solchen Fällen in Betracht, in denen höhere Festigkeiten verlangt werden, z. B. für Filme und Kunstfäden.

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1929 bis Juni 1931 im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem ausgeführt. Für das fördernde Interesse und die bereitwillige Gewährung jeglicher Unterstützung bin ich dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr. R. O. Herzog zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Auch Herrn Dr. G. v. Frank, Assistenten am Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, bin ich für die dauernde liebenswürdige Beratung und Förderung besonderen Dank schuldig

## Lebenslauf.

*Ich wurde am 20. Oktober 1906 als Sohn des Architekten Carl Brandt und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Müller zu Berlin-Neukölln geboren. Von meinem 6.—8. Lebensjahr besuchte ich die Vorschule des Reform-Realgymnasiums II in Berlin-Wilmersdorf (Treitschkeschule) und ging Ostern 1916 in das Gymnasium selbst über. Hier verblieb ich bis zur Reifeprüfung, die ich Ostern 1925 bestand. Vom Sommer-Semester 1925 bis zum Winter-Semester 1928/29 war ich bei der Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikuliert. Im Januar 1929 legte ich das Verbandsexamen ab und begann anschließend im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie an meiner Dissertation zu arbeiten.*